



Materiales Nanocompuestos de EVA/TiO₂. Efecto de las Nanopartículas de TiO₂ en el Coeficiente de Expansión Térmica

Realizado por:

Juan Francisco de la Cruz Caldito

Dirigido por:

Dr. Javier González Benito

Agradecimientos

Me gustaría dar las gracias a mucha gente que me ha ayudado y apoyado. Seguro que alguien se me olvida, así que espero no fallar mucho con mi memoria y recordar a todos:

- Quiero agradecer todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho mis padres. Ellos siempre me han apoyado y me han ayudado en todo lo que han podido.
- A Francisco Javier González Benito y a Dania Olmos Díaz porque sin ellos todavía estaría intentando comprender el AFM y por bajar al sótano cada dos por tres en el principio de este proyecto cuando no entendíamos casi nada o nada.
- A mis amigos de Coslada, por saber aguantarme y sacarme siempre una carcajada con una simple frase por teléfono “Tío, estoy en el ascensor, súbeme”.
- A la Srta. Celia Sánchez San Cristóbal y la Srta. Miriam Sotoca Orgaz porque me enseñaron que en la biblioteca se puede estudiar entre pequeña siesta y pequeña siesta.
- A una amiga psicóloga que siempre hace que vea las cosas con otro punto de vista, sobre todo cuando me da ese punto de vista con un desayuno completo en el que se incluyen tostadas con tomate natural y croissants a la plancha.
- A la Srta. María Victoria Viana Colino porque siempre se puede discutir con ella de cine o de series, pillarnos un rebote tremendo viendo quien es más cabezón al defender lo suyo y luego tan amigos.
- Y por último, a mi gran profesor de Tute y de Escoba, porque gracias a él ahora sé que en la vida, como en la mesa, al final no pueden quedar ni 0, ni 5... ni 15.

Índice

Resumen	5
Abstract	5
1 Introducción	5
1.1 Objetivos.....	6
2 Fundamentos	6
2.1 Expansión térmica	6
2.1.1 Cerámicas	9
2.1.2 Polímeros.....	10
2.2 Expansión térmica en materiales plásticos	10
2.3 Métodos y técnicas empleados para medir el CTE.....	12
2.3.1 Correlación digital de imagen (Digital Image Correlation, DIC)	12
2.3.2 Fourier Analysis of X-ray Reflectivity	12
2.3.3 Micromachined Cantilever	12
2.3.4 Método de la medida de capacitancia (Two-terminal capacitance method)	13
2.3.5 Microscopía de expansion Joule de barrido (Scanning Joule Expansion Microscopy, SJEM)	14
2.4 Máquinas empleadas	14
2.4.1 Molino mezclador.....	14
2.4.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	16
2.5 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	17
2.5.1 Descripción y fundamentos	17
2.5.2 Modos de operación del AFM.....	19
2.5.3 Ventajas y desventajas de cada uno de los modos de trabajo.....	20
2.5.4 Tipos de puntas	21
2.5.5 Utilización del AFM para caracterizar plásticos	22
2.5.6 El controlador de Temperatura	23
2.5.7 Factores que afectan a las medidas por AFM	24
2.5.8 Procedimiento experimental con el AFM	24
3 Parte experimental.....	26
3.1 Materiales empleados.....	26
3.1.1 Poli Etileno Vinil Acetato	26
3.1.2 Óxido de titanio (TiO ₂)	29

3.2 Preparación de muestras.....	31
3.2.1 Creación de muestras de EVA con TiO_2	31
3.2.2 Preparación de los films	34
3.3 Técnicas y métodos	35
3.3.1 Molienda mecánica de bolas en condiciones criogénicas (con N_2 líquido)	35
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
4 Resultados y discusión	40
4.1 Toma de datos.....	40
4.2 Cálculo del CTE	41
4.3 Cálculo de errores.....	48
4.3.1 Regla de las derivadas parciales	48
4.3.2 Cálculo de errores de L_0 y $\Delta L/\Delta T$	48
4.3.3 Error de precisión	49
4.3.4 Error accidental	49
4.3.5 Método de mínimos cuadrados.....	49
4.3.6 Procedimiento matemático.....	50
4.4 Estimación del CTE a partir de distinto modelos	52
4.5 Resultados finales.....	57
5 Conclusiones.....	60
6 Bibliografía	61

Resumen

El objetivo de este estudio es averiguar si podemos reducir el coeficiente de expansión térmica (CTE) de películas finas poliméricas. La mezcla de los distintos materiales se ha hecho con el método de procesado en estado sólido denominado molienda mecánica de bolas en condiciones criogénicas. Para determinar este coeficiente hemos utilizado un Microscopio de fuerza atómica para medir la variación de la expansión lineal con la temperatura, $\Delta L/\Delta T$. El método de medición de la expansión térmica propuesto aquí se basa en el análisis del cambio de dimensión del piezoeléctrico en Z del scanner del microscopio. Algunos métodos de medición alternativos al propuesto aquí serán examinados para poder juzgar las ventajas e inconvenientes de este nuevo método propuesto. Las pruebas de medición serán realizadas con muestras de poli etil vinil acetato en forma de películas de aproximadamente 180 – 200 μm de espesor, en el rango de temperatura 30 – 65°C. Los errores han sido calculados a partir del método de las derivadas parciales.

Abstract

The aim of this study is to quarrel if we can reduce the coefficient of thermal expansion (CTE) of thin film polymeric samples. The mixture of the different materials has been done by the technology of mechanical cryogenic grinding. To measure this coefficient we have used the Atomic Force Microscope to be able to calculate $\Delta L/\Delta T$. The thermal expansion measurement method described here is based on the analysis of the scanner's Z-electrodes dimensional change, ruled by the feedback loop of the controller, functions of the evolution of the sample's temperature. Some alternative methods of CTE measurement will be examined to appraise what advantages and disadvantages. The measurement tests will be carried out on etil vinil acetate film sample of about 180 - 200 μm of thickness in the temperature range of 30 - 65°C. The mistakes have been calculated from the method of the partial derivatives.

1 Introducción

En la actualidad, los polímeros están tomando cada vez más presencia en nuestras vidas. Se utilizan en muchos sectores y algunos de ellos tienen el inconveniente de trabajar a temperaturas elevadas. A raíz de estas temperaturas los polímeros se dilatan y muchas veces, debido a esta dilatación, dejan de cumplir sus funciones. Por ejemplo, cuando se trabaja con piezas metálicas recubiertas por un polímero que tienen que resistir temperaturas elevadas, por la diferencia que existe entre los coeficientes de expansión térmica de cada material, se pueden acabar separando por pelado (condensadores).

También puede ocurrir que al dilatarse el polímero pierda alguna de las propiedades que le hace útil para la función que está desarrollando. Éste es el caso de los termoplásticos para invernaderos. Su problema más importante es su excesiva plasticidad (cuando se estiran no se recuperan). Esto sumado a las grandes dilataciones que sufre el material da lugar a bolsas de agua de lluvia y roturas por la acción del viento. Debido a estas situaciones se ha pensado que si fuéramos capaces de reducir el coeficiente de expansión térmica de dichos polímeros, podríamos hacer que durasen más en ciertas situaciones de trabajo, consiguiendo una reducción de costes importante asociada a la reparación correspondiente.

En este trabajo, a modo de ejemplo se ha elegido un sistema formado por poli etil vinil acetato (EVA) relleno con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂). En particular se pretende estudiar la variación del coeficiente de expansión térmica del polímero al añadir las partículas de TiO₂ e intentar explicar el efecto de la presencia de un material cerámico de menor coeficiente de expansión térmica así como la influencia del carácter nanoscópico de las partículas cerámicas empleadas.

1.1 Objetivos

A continuación se detalla el objetivo general y los específicos del proyecto:

- Generales:
 - o Estudiar el efecto de la presencia de nanopartículas de TiO₂ en el coeficiente de expansión térmica de poli etil vinil acetato.
- Específicos:
 - o Familiarizarse con el método de mezcla por molienda de bolas de alta energía.
 - o Preparar films de materiales nanocompuestos de EVA/TiO₂ con dispersión uniforme de nanopartículas de TiO₂ en el interior de la matriz polimérica.
 - o Conocimiento y utilización del Microscopio de fuerza atómica (AFM).
 - o Conocimiento y utilización del microscopio electrónico de barrido electrónico (SEM).

2 Fundamentos

2.1 Expansión térmica

Un átomo que gana energía térmica y empieza a vibrar se comporta como si tuviera un radio atómico mayor. La distancia promedio entre átomos se incrementa y las dimensiones generales del material aumentan. El cambio de dimensiones por unidad de longitud Δl en el material está dado por el coeficiente lineal de dilatación térmica α :

$$\alpha = \frac{l_f - l_0}{l_0 \cdot (T_f - T_0)} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T}$$

Donde T_0 y T_f son las temperaturas inicial y final, y l_0 y l_f son las dimensiones iniciales y finales del material. También se puede definir un coeficiente volumétrico de dilatación térmica (α_v) para describir el cambio en volumen al modificarse la temperatura del material. Si el material es isotrópico, entonces $\alpha_v = 3 \cdot \alpha$. El coeficiente de dilatación térmica está relacionado con la fuerza de los enlaces atómicos (figura 2.1A).

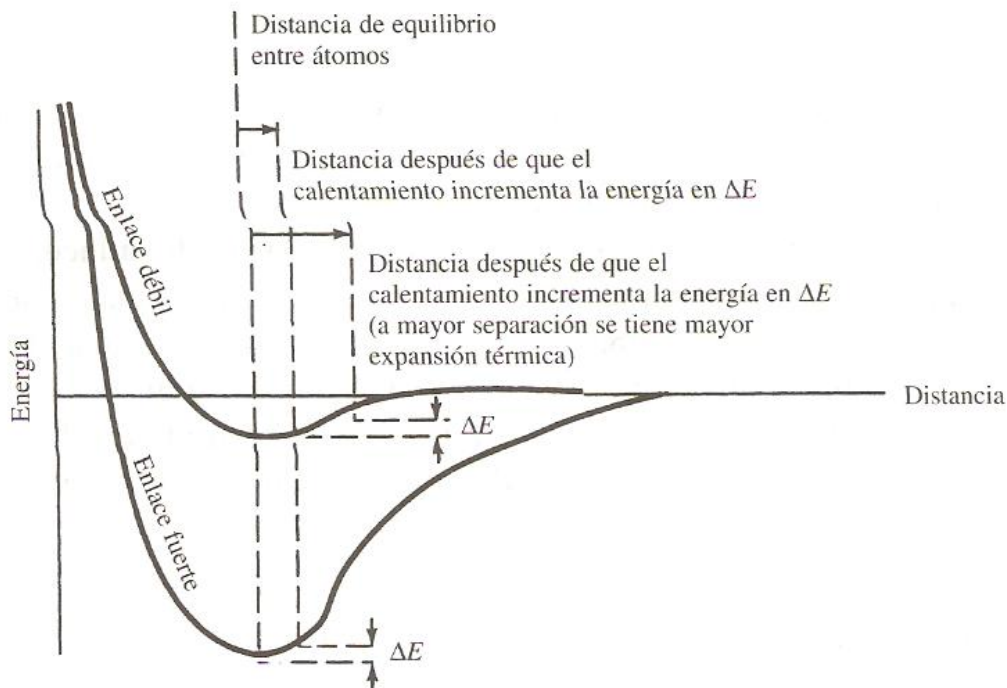


Figura 2.1A: Curva de energía - distancia para dos átomos. Los materiales que tienen una curva con una depresión estrecha y profunda tienen coeficientes bajos de expansión térmica.

Para que se muevan los átomos de sus posiciones de equilibrio, debe suministrarse energía al material. Si el material tiene un enlace atómico fuerte, los átomos se separan menos y el material tendrá un bajo coeficiente de dilatación lineal. Esta relación también sugiere que aquellos materiales con una alta temperatura de fusión, también causada por intensas atracciones atómicas, tendrán bajos coeficientes de dilatación térmica (figura 2.1B).

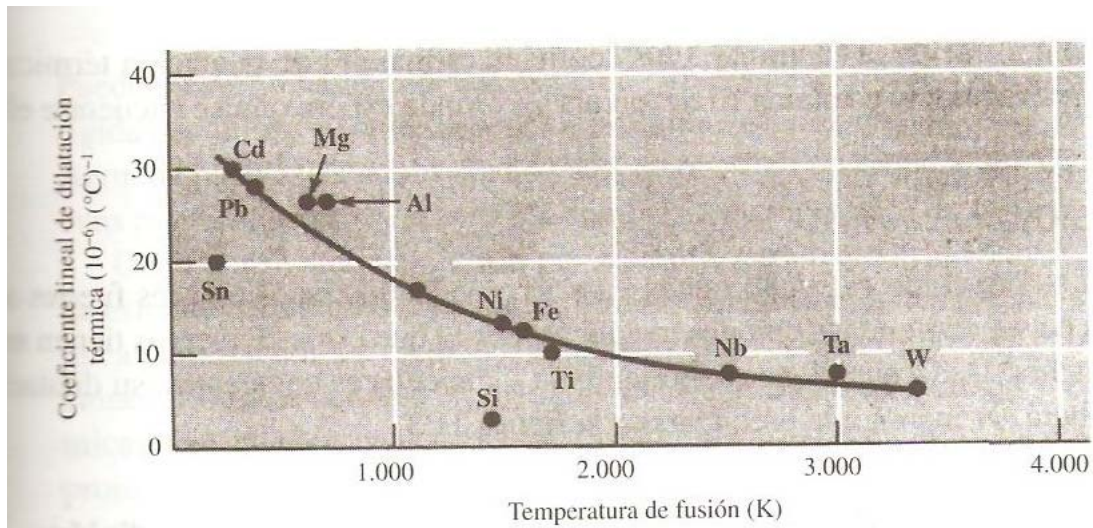


Figura 2.1B: Relación entre el coeficiente lineal de dilatación térmica y la temperatura de fusión de los metales a 25 °C. Los metales con puntos de fusión más elevados tienden a dilatarse menos.

En consecuencia, el plomo (Pb) tiene un coeficiente mucho mayor que metales de alto punto de fusión como el wolframio (W). La mayoría de los materiales cerámicos con fuertes uniones iónicas o covalentes, tienen coeficientes bajos en comparación con los metales. Algunos

vidrios, como la sílice vítrea también tienen un bajo factor de empaquetamiento, lo cual ayuda a aceptar energía térmica con pocos cambios dimensionales. Aunque los enlaces entre átomos en los polímeros son covalentes, las fuerzas intermoleculares, que unen cadenas entre sí, son débiles, lo que propicia altos coeficientes de expansión. Los polímeros con elevado grado de endurecimiento tienen coeficientes menores que los polímeros lineales como el polietileno.

Desde el punto de vista atómico, la dilatación térmica se refleja en un aumento en la distancia media de separación entre los átomos. Este fenómeno se entiende mejor consultando la curva de energía potencial frente a la separación interatómica para un material sólido (figura 2.1C).

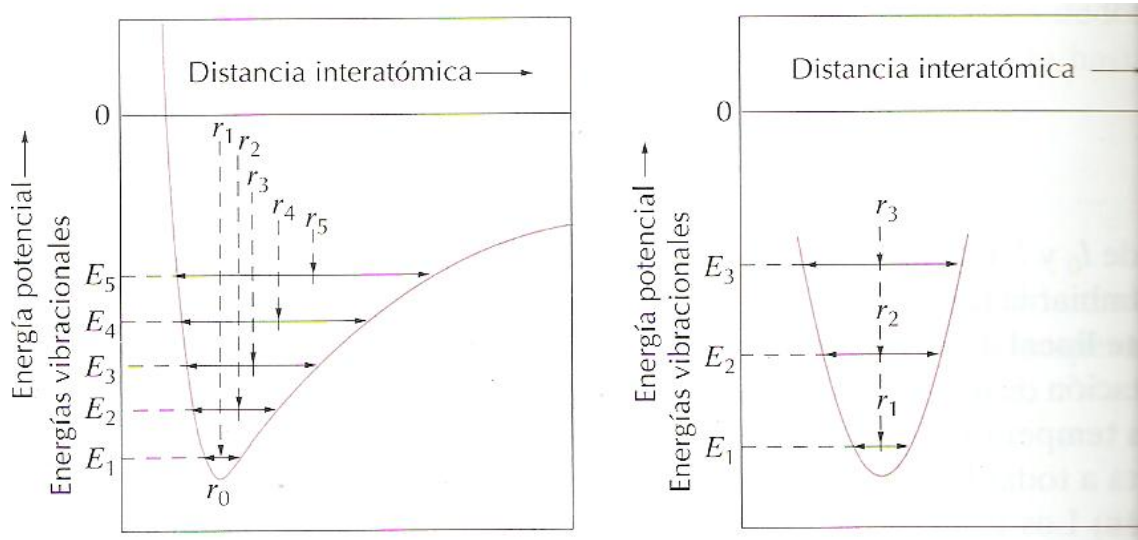


Figura 2.1C: Gráfico de la energía potencial frente a la distancia interatómica, mostrando el aumento en la separación interatómica al aumentar la temperatura.

La curva tiene forma de un pozo de energía potencial, y la distancia interatómica de equilibrio a 0 K, r_0 , corresponde al mínimo del pozo. Calentando sucesivamente a temperaturas más altas (T_1 , T_2 , T_3 , etc.) aumenta la energía de vibracional desde E_1 hasta E_2 y E_3 , y así sucesivamente. La magnitud media de la energía vibracional de un átomo corresponde a la anchura del pozo a cada temperatura y el espacio interatómico se representa por la posición media, la cual aumenta con la temperatura desde r_0 a r_1 y r_2 , y así sucesivamente.

La dilatación térmica se debe realmente a la asimetría de la curva de este pozo de energía potencial, más que al aumento de las amplitudes de vibración con la temperatura. Si la curva de energía potencial fuera simétrica (figura 20.3b), no existiría un cambio neto en la separación interatómica y, en consecuencia, no existiría dilatación térmica. [1]

Deben tomarse varias precauciones al calcular los cambios dimensionales en los materiales:

1. Las características de dilatación de algunos materiales son anisotrópicas, particularmente si son de monocristales o materiales con orientación preferencial.
2. Los materiales alotrópicos tienen cambios abruptos en sus dimensiones al ocurrir la transformación de fase (figura 2.1D). Estos cambios abruptos contribuyen a formar grietas en los refractarios al calentarse o enfriarse y a crear grietas de templeado en los aceros.

3. El coeficiente lineal de dilatación cambia continuamente con la temperatura. En los manuales, normalmente α es una función complicada dependiente de la temperatura, o se da como una constante para un intervalo dado de temperatura.
4. La interacción del material con los campos eléctricos o magnéticos producidos por dominios magnéticos puede impedir una dilatación normal, hasta que se alcancen temperaturas por encima de la temperatura de Curie (temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético). Éste es el caso del invar, una aleación de Fe - 36 % Ni, que casi no sufre cambios de dimensión a temperaturas inferiores a las de Curie (aproximadamente 200 °C). Esto hace que el invar sea atractivo como material para productos bimetálicos (figura 2.1D) [2]

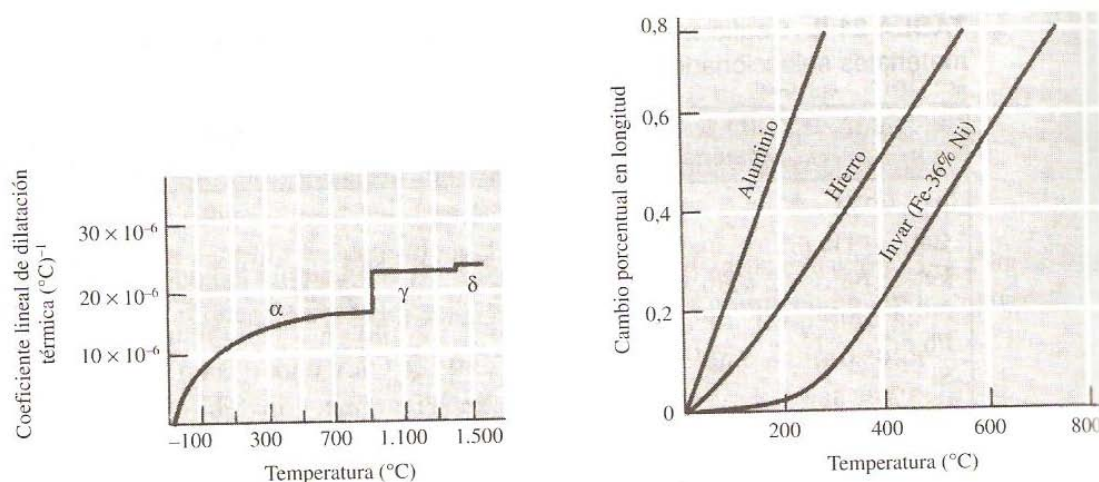


Figura 2.1D: Coeficiente de dilatación térmica del hierro

Para cada clase de materiales (metales, cerámicas, y polímeros), cuanto mayor es la energía de enlace interatómico, más profundo y estrecho es el pozo de energía potencial. Por consiguiente, el aumento en la separación interatómica debido a un determinado aumento de temperatura será menor y tendrá un valor de α menor. Con respecto a la dependencia de la temperatura, la magnitud del coeficiente de dilatación aumenta al aumentar la temperatura, y este aumento es especialmente notable a 0 K.

2.1.1 Cerámicas

En muchos materiales cerámicos los enlaces son relativamente fuertes, como se refleja en los coeficientes de dilatación relativamente bajos; los valores se encuentran típicamente en el intervalo entre 0.5×10^{-6} y $15 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. En el caso de cerámicas no cristalinas y también aquellas con estructura cristalina cúbica, α es isotrópico. En caso contrario, es anisotrópico; e incluso algunas cerámicas pueden contraerse en una determinada dirección al ser calentadas mientras ocurre lo contrario en otras direcciones. En los vidrios inorgánicos el coeficiente de dilatación depende de la composición. La sílice vítrea (vidrio de SiO_2 de alta pureza) tiene un coeficiente de dilatación pequeño, $0.5 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Esto se explica debido a una densidad de empaquetamiento pequeña de manera que el cambio en la distancia interatómica produce un pequeño cambio dimensional macroscópico. Añadiendo impurezas a la sílice vítrea se aumenta el coeficiente de dilatación.

Los materiales cerámicos sometidos a cambios de temperatura deben tener coeficientes de dilatación térmica relativamente bajos y, además, deben ser isotrópicos. En caso contrario, estos materiales frágiles pueden experimentar fractura como consecuencia de los cambios dimensionales no uniformes, lo cual se denomina choque térmico.

2.1.2 Polímeros

Algunos materiales polímeros experimentan dilataciones térmicas muy elevadas al ser calentados tal como es de esperar por los altos coeficientes de dilatación que van desde aproximadamente 50×10^{-6} hasta $300 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Los valores más altos de α se encuentran en los polímeros lineales y ramificados debido a que los enlaces intermoleculares son débiles y el entrecruzamiento es mínimo. Al aumentar el entrecruzamiento, la magnitud del coeficiente de dilatación disminuye; los coeficientes menores se encuentran en los polímeros termoestables tales como la baquelita, en donde el enlace es casi completamente covalente.

2.2 Expansión térmica en materiales plásticos

Los factores externos, tales como el aumento de la temperatura o los cambios de humedad, alteran las dimensiones de una pieza de plástico.

El *coeficiente de dilatación térmica lineal* α indica la variación de la longitud de una pieza de plástico cuando la temperatura aumenta en 1 K (1 $^\circ\text{C}$). El *coeficiente de dilatación térmica cúbica* α_v indica el incremento de volumen que experimenta una pieza de plástico cuando la temperatura aumenta 1 K (1 $^\circ\text{C}$). Si los cambios de temperatura son pequeños, se toma aproximadamente $\alpha_v = 3 \cdot \alpha$.

El coeficiente de dilatación térmica lineal depende de la temperatura y de las condiciones de fabricación. En cotas altas de temperatura, el coeficiente disminuye un poco. Los factores que influyen en el valor del coeficiente son:

- La contracción posterior.
- La cristalización.
- La humedad.
- Las cargas de relleno.
- Los plastificantes.

Por lo general, el coeficiente disminuye cuando aumenta el módulo de elasticidad (por ejemplo por cristalización). En los plásticos con relleno, el coeficiente puede reducirse notablemente con cargas que tengan coeficientes de dilatación bajos (por ejemplo, fibra de vidrio). Los coeficientes de los plásticos son sustancialmente mayores que los de los metales (10 veces mayor que el acero).

Las probetas se elegirán de acuerdo con el instrumento de medida utilizado, normalmente 10 x 10 x 4 mm. No deben presentar orientación, para que no se produzcan contracciones que falseen los resultados.

El ensayo se suele realizar con el dilatómetro que se utiliza para determinar los coeficientes de los metales. No obstante, dada la contracción posterior y la absorción de humedad, los focos de error en los plásticos son mucho mayores.

El calentamiento se realiza con aire, en dispositivo de acondicionamiento del dilatómetro. La medición se suele realizar con un instrumento registrador del recorrido por inducción; la temperatura de la probeta se mide con termoelementos.

Método A (aumento constante de temperatura): La temperatura aumenta a una velocidad de 1 K/min; el cambio de longitud se registra en continuo.

Método B (medición de dos puntos): Método simplificado. Se mide el cambio de longitud entre dos temperaturas; se obtiene el valor promedio de la dilatación entre ambos límites de temperatura.

El coeficiente se determina durante el calentamiento y el enfriamiento posterior. El intervalo de temperaturas escogido no debe tener ningún punto de transición térmica (cambio de estado).

Evaluación, parámetro

Parámetro: Coeficiente de dilatación térmica lineal en 1/K.

El coeficiente de dilatación es una función de la temperatura t (en °C) y se puede definir como:

$$\alpha(t) = \frac{dl_{th}}{l_0 \cdot dt}$$

Método A

La evaluación de la ecuación anterior se realiza por cálculo a partir de los valores experimentales registrados.

Método B

El coeficiente de dilatación medio resulta de:

$$\alpha(t_1, t_2) = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1}$$

Donde las letras significan:

L_0 longitud de la probeta a una temperatura de referencia t_0 ;

L_1 longitud de la probeta a la temperatura t_1 ;

L_2 longitud de la probeta a la temperatura t_2 .

Nota

Al determinar el coeficiente de dilatación promedio, sobre todo si es entre dos temperaturas muy distantes, tiene que asegurarse que entre ambas temperaturas no se haya ningún punto de transición ni de cambio de estado. El coeficiente medio se suele hallar entre las temperaturas $t_1 = 23$ °C y $t_2 = 80$ °C. Por lo general, se suele medir la dilatación de la probeta en sentido longitudinal y en sentido transversal. [3]

2.3 Métodos y técnicas empleados para medir el CTE

2.3.1 Correlación digital de imagen (Digital Image Correlation, DIC)

Mediante el análisis de imágenes de la superficie de la muestra a diferentes temperaturas, se calcula el campo de deformaciones en el plano de la superficie. Combinándolo con los datos de temperatura, se puede obtener el CTE.

El análisis se efectúa por ordenador, basándose en el desplazamiento y la deformación de cuadrados de referencia representados en imágenes tomadas de la superficie del material. Estos cuadrados se eligen en zonas de la imagen que contengan manchas singulares.

Ventajas:

- Instalación del experimento y preparación de las muestras simple.
- Medición *in situ* (posible dependiendo de la muestra).
- Permite obtener los CTE en las direcciones X e Y.
- Procesamiento de datos automático y simple.
- Sin contacto y no destructivo.

Desventajas:

- Requiere un área mínimo de unos mm^2 . [4]

2.3.2 Fourier Analysis of X-ray Reflectivity

Analizando la diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados a las dos interfaces paralelas de la muestra, se puede determinar su espesor. El estudio del espesor en función de la temperatura de la muestra permite calcular el CTE. Utilizando el método de la transformada de Fourier (FFT), también se pueden determinar los espesores de cada capa de una muestra multicapa.

Esta técnica se puede utilizar para *films* de entre 5 nm y 2 μm . Requiere un área de muestra de 1 cm^2 y una planicidad extrema de cada interfaz de la muestra.

Ventajas:

- Se obtienen resultados correctos con tan solo 2 medidas separadas de 25 °C.
- Sin contacto y no destructivo.
- Permite medir la rugosidad y la densidad de la superficie además del espesor.
- Medición *in situ* (posible dependiendo de la muestra).
- Utilizable para *films* de varias capas (con análisis FFT).

Desventajas:

- La precisión obtenida no es suficiente para CTE bajos.
- Requiere una planicidad de muestra extrema.
- Área de la muestra de 1 cm^2 . [5,6]

2.3.3 Micromachined Cantilever

Se mide la deflexión de voladizos micro-mecanizados (micro-cantilevers) inducida por el cambio de temperatura con un sistema óptico de láser y un fotodetector similar al del AFM. La causa de deflexión es la diferencia de CTE y de Módulo de Young entre el micro-cantilever y el

substrato, así que es necesario conocer los Módulos de Young de ambos materiales y el CTE del sustrato.

Ventajas:

- Se pueden analizar *films* muy finos (1 μm de espesor).

Desventajas:

- Cantilevers micro-mecanizados: proceso de preparación de muestras complicado.
- Aparecen fenómenos de fluencia si se calienta el cantilever durante demasiado tiempo.
- Es necesario conocer el CTE del sustrato y los módulos de Young de todos los materiales.
- Para obtener una precisión aceptable, es necesario una diferencia de CTE alta y un ratio entre los módulos de Young próximo a 1, lo que limita los materiales medibles.
- Medición *in situ* imposible. [7]

2.3.4 Método de la medida de capacitancia (Two-terminal capacitance method)

Se mide la capacidad entre dos electrodos, separados por el espesor de la muestra. Los dos electrodos son películas metálicas finas depositadas en vacío sobre sustratos de cristal de silicio, los cuales tienen un pulido óptico (su planicidad es muy importante). El montaje es tal que el espacio entre los electrodos no está ocupado por la muestra sino por vacío, para tener una permitividad constante $\epsilon = \epsilon_0$ durante todo el experimento. Así que se tiene que realizar la medición en vacío.

La capacidad del condensador así creado es $C = \epsilon_0 \cdot A \cdot l$, donde A es el área de los electrodos y l la distancia entre ellos. Al aumentar A con la temperatura, debido a la expansión de electrodos, se tendrá que aplicar un factor de corrección. Se puede despreciar el error sistemático introducido por la expansión del espesor de los electrodos.

Ventajas:

- No se necesita conocer el espesor inicial de la muestra:

$$\frac{\Delta l}{L_{inicial}} = \frac{-\Delta C}{C_{inicial}}, \alpha = \frac{-\Delta C}{C_{inicial} \cdot \Delta T}$$

- Resolución de 0.001 pF, lo cual corresponde a 2 nm.
- Los autores llegaron a medir el CTE de *films* de entre 4 μm y 100 μm de espesor.

Desventajas:

- Utilización del método “sputtering” (pulverización catódica) para realizar los depósitos metálicos para preparar los electrodos.
- La planicidad de los electrodos y de los sustratos tiene que ser extrema.

- Necesidad de realizar el experimento en vacío.
- Medición *in situ* imposible. [8]

2.3.5 Microscopía de expansion Joule de barrido (Scanning Joule Expansion Microscopy, SJEM)

Esta técnica utiliza la microscopía AFM en modo contacto (la fuerza aplicada por la punta en la muestra es constante). Se aplica un voltaje sinusoidal a la muestra, la cual debe por consiguiente ser conductora, que produce su calentamiento por efecto Joule y su expansión térmica. Sometiendo una muestra conductora a una corriente alternativa de alta frecuencia (>20 kHz), la cual produce un calentamiento periódico, se observa una expansión periódica al doble de la frecuencia de mando (>40 kHz). El fotodetector del AFM detecta la deflexión del cantilever debida tanto a la topografía de la muestra como a su expansión térmica.

El “feedback controller” (sistema de control por realimentación) tiene un ancho de banda de 20 kHz. Así, procesa la parte de la señal del fotodetector por debajo de 20 kHz para obtener la topografía de la superficie.

Un “lock in amplifier” extrae la señal correspondiente a la expansión térmica (>20 kHz) y la envía a un canal auxiliar del AFM para visualizarla.

Ventajas:

- Obtención de la topografía y del mapa de la expansión en un solo barrido.
- Utilización de una punta estándar de microscopía AFM. Otros métodos similares a este, que no expondré aquí, necesitan puntas especiales que también aseguran la función de termopar.
- Utilización de material ya existente (un microscopio AFM) con modificaciones leves.
- Medición *in situ* posible dependiendo de la muestra.

Desventajas:

- Utilizable solamente para muestras totalmente conductoras (no solo la superficie). [9]

2.4 Máquinas empleadas

2.4.1 Molino mezclador

Uno de los problemas que a priori presenta este proyecto es que se necesita que las partículas de óxido de Titanio estén lo más dispersas posible en el interior de la matriz polimérica y esto no es fácil de conseguir. Para esto se ha utilizado un molino mezclador MM400 de la marca comercial RETSCH.

El molino mezclador consta de:

- Dos vasijas de acero de 50ml de volumen donde se introducen las mezclas. (figura 3.2A, figura 3.2B)

- Juegos de bolas acero de diferentes diámetros que machacan y mezclan los materiales.
- La máquina en sí que es como un prisma rectangular donde por un lado salen dos pinzas. (figura 3.2C)



Figura 3.2A: Cilindros metálicos del molino mecánico.



Figura 3.2B: Cilindros metálicos del molino mecánico y bolas.



Figura 3.2C: Molino mecánico

A través de una serie de mecanismos las pinzas vibran a una determinada frecuencia establecida en el panel de control (varios programas).

2.4.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Con el fin de estudiar la dispersión de las nanopartículas en el polímero, recurrimos al microscopio electrónico de barrido, específicamente al microscopio Phillips XL30. El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los electrones secundarios y/o retrodispersados que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina (inferior a una micra) de la muestra mediante un proceso de rastreo.

Una analogía simple que describe perfectamente el mecanismo de operación del microscopio electrónico de barrido es una habitación completamente oscura en donde se sitúa un exposímetro y una luz flash que va iluminando las paredes de manera continuada y sistemática. El exposímetro mide la luz reflejada señalando máximos para las zonas blancas y lisas, y mínimos para las oscuras y rugosas. El registro del exposímetro para toda la habitación proporciona el mapa topográfico de la pared. En el caso de una muestra observada con SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas de baja reflectividad y las rugosas a los relieves superficiales. Podemos tener un contraste composicional, dependiendo de la composición química de la muestra, o un contraste topográfico, dependiendo de la morfología superficial de la muestra. La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o retrodispersados) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas. La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación

de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo. Un inconveniente de la microscopía SEM es que el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable, ya que además de hacer conductiva la superficie, permite eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica. Normalmente, el metal utilizado suele ser oro (polvo de oro).

2.5 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

2.5.1 Descripción y fundamentos

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es, juntamente con el microscopio de efecto túnel (STM), el sistema de análisis superficial de más resolución (nivel de Å). La microscopía de fuerza atómica se ha convertido en la técnica microscópica de sonda próxima más utilizada en el estudio de muestras poliméricas, ya que al contrario del STM, no es necesario que la muestra sea conductora. El microscopio de fuerza atómica (AFM) fue inventado por Binnig y colaboradores en 1986 [13], esta técnica permite obtener imágenes topográficas de alta resolución en tiempo real y con un bajo coste de preparación de muestra. En la Figura 2.5A se muestra una fotografía del microscopio de fuerza atómica, NanoScope IV, utilizado en este trabajo.



Figura 3.3A: Microscopio de fuerza atómica NanoScope IV

La técnica se basa en la medida de pequeñas fuerzas las interacciones atómicas (atractivas y repulsivas), entre una punta y la superficie de la muestra. El valor de la fuerza de interacción típicamente de 10^{-7} a 10^{-9} N, depende de la distancia entre una punta muy aciculada (normalmente de silicio o de nitruro de silicio) montada sobre una micropalanca y la superficie, lo que permite obtener mapas de la topografía superficial con resolución prácticamente atómica.

Estas fuerzas de interacción entre la punta y la muestra pueden ser de los siguientes tipos:

- Fuerzas repulsivas de corto alcance (distancias $\approx 0,1$ nm), que son consecuencia de la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos de la punta y la muestra.
- Fuerzas de largo alcance (≈ 1 nm), que son provocadas por fuerzas de Van der Waals (atractivas) o por fuerzas eléctricas y/o magnéticas (atractivas o repulsivas).

Dado que estas fuerzas no dependen de la naturaleza de la muestra, la técnica es aplicable a prácticamente todos los materiales sin necesidad de una preparación previa específica (como es el caso de otras microscopías). Por otro lado, no permite determinar cualitativamente la composición de la muestra analizada, siendo la topografía y otras propiedades (eléctricas, mecánicas,...) susceptibles de ser mapeadas mediante AFM.

Como hemos mencionado anteriormente, el AFM consta de una punta encargada de barrer por contacto o contacto intermitente la superficie de una muestra. Esta acción provoca que la micropalanca (sobre la que se encuentra la punta) deflecte hacia arriba o hacia abajo dependiendo de la topografía y también provoca una deflexión lateral de la micropalanca debida a las propiedades de fricción del material de la muestra. La señal vertical es debida a la topografía de la muestra y la señal horizontal es debida a la fricción.

Esta deflexión vertical y horizontal se recoge mediante el cambio del ángulo de un haz láser reflejado sobre la base del microfleje (ver figura 2.5B). El movimiento del láser es detectado mediante un fotodetector convencional.

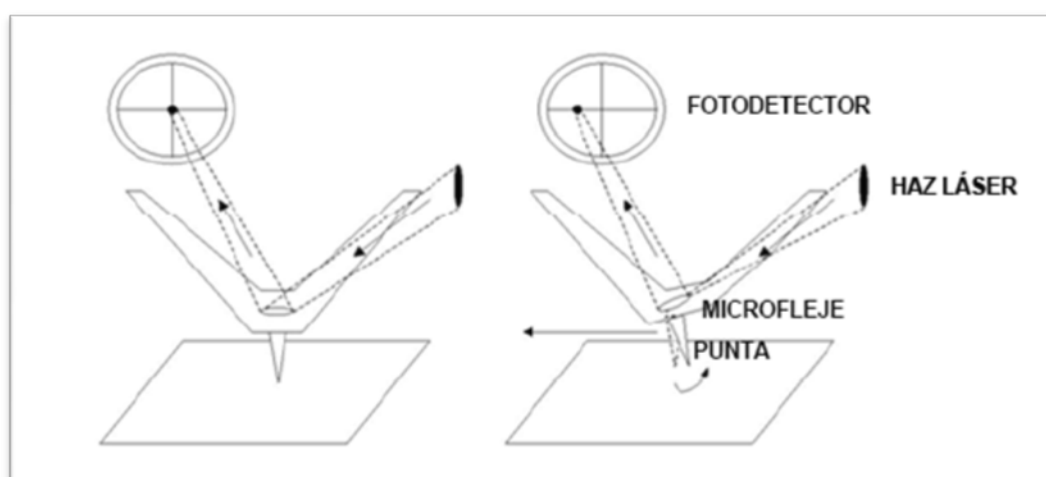


Figura 2.5B: Movimiento de la punta transmitido en señal eléctrica al fotodetector.

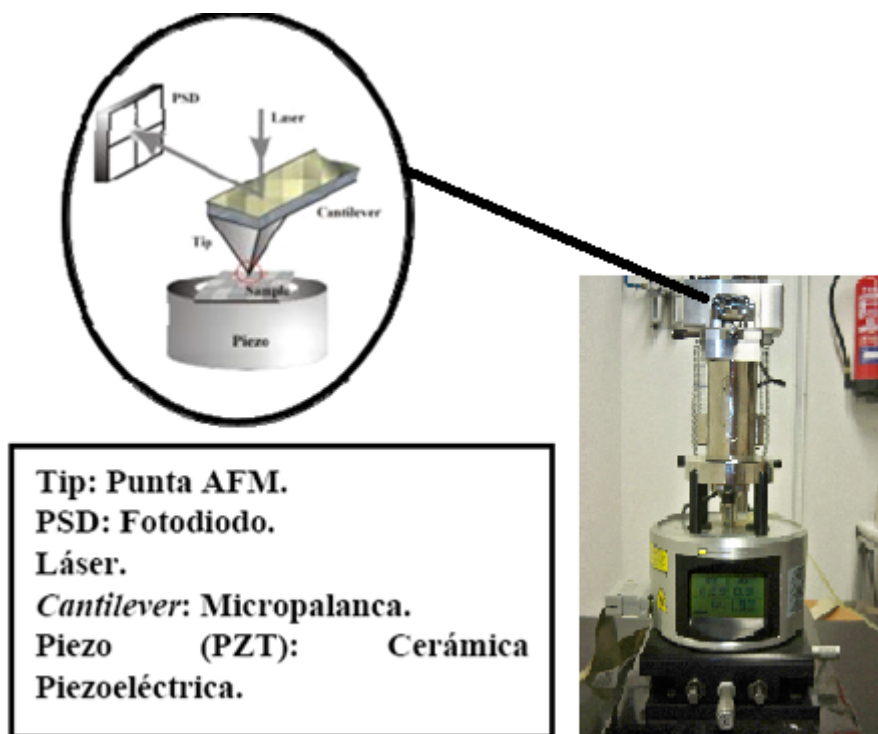


Figura 2.5C: Descripción AFM

2.5.2 Modos de operación del AFM

En un AFM, se distinguen tres modos de operación básicos que son los siguientes:

- Contacto.
- Contacto intermitente o "Tapping".
- No-contacto.

Contacto (CM-AFM)

En el modo de contacto, la punta barre la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante ($F = \text{Constante}$) y sin levantar la punta de la superficie. La fuerza aplicada está relacionada con la deflexión que experimenta la punta mediante la constante de fuerza del cantilever; así $F = -k \times D$, donde F es la fuerza aplicada, k es la constante de fuerza del cantilever y D la deflexión. Por tanto trabajar a una determinada deflexión ($D = \text{cte.}$) es equivalente a trabajar a una fuerza constante, pues son proporcionales. Así, se fija la deflexión de trabajo (D_{sp} ; $sp = \text{setpoint}$) y, a medida que se hace el barrido, el tubo de barrido sube o baja (en Z) para mantener una deflexión constante ($D = \text{cte.} \rightarrow F = \text{cte.}$). El movimiento vertical del tubo de barrido permite obtener una imagen topográfica de la muestra que generalmente se llama *Imagen de Alturas*.

Contacto intermitente o "Tapping" (TM – AFM)

En este modo de operación se aplica una señal sinusoidal, haciendo oscilar a la punta a su frecuencia de resonancia. Los barridos se efectúan a una amplitud de oscilación constante, denominada amplitud de trabajo o A_{sp} ($sp = \text{setpoint}$). Así, el tubo de barrido sube y baja (en Z)

para mantener esa amplitud constante en todo momento. El movimiento vertical del tubo de barrido, proporciona, de nuevo una imagen topográfica (*Imagen de Alturas*).

Por otra parte, por efecto de la interacción de la punta con los distintos constituyentes de la muestra, se produce un cambio en la fase de la onda sinusoidal aplicada, esto es, un desfase. El registro de este desfase, permite obtener la denominada *Imagen de Fase*. El cambio en la fase de la señal sinusoidal está relacionado con las propiedades mecánicas y viscoelásticas del material bajo observación. Por ello, la denominada imagen de fase está relacionada con los constituyentes (fases) del material bajo observación.

Desde su descubrimiento, éste ha sido el principal modo de trabajo aplicado al estudio de polímeros. Al aplicar una señal sinusoidal con cierta frecuencia, el tiempo de interacción y las fuerzas de cizalla entre la punta y la muestra son menores que en el caso de contacto continuo. Además, a esto se suma la mayor sensibilidad para el estudio composicional en la muestra.

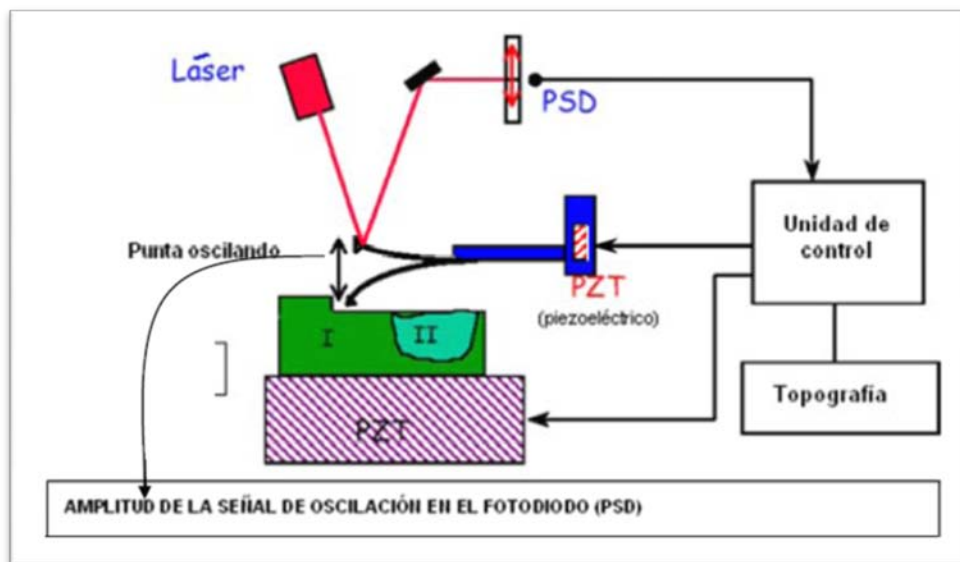


Figura 2.5D: Esquema de un microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo tapping.

No-Contacto (NC – AFM)

El último modo de operación básico es el de No – Contacto. En él también se aplica una onda sinusoidal, pero sin llegar a tocar la superficie de la muestra. Es más complejo, ya que debido a la capa de contaminación de agua que recubre todas las muestras, podría en cualquier momento pasar a tocar la muestra. Sus aplicaciones se limitan al caso de muestras muy planas.

2.5.3 Ventajas y desventajas de cada uno de los modos de trabajo.

Contacto (CM – AFM)

Ventajas:

- Altas velocidades de barrido.
- Es la única técnica de AFM con la que es posible obtener resolución atómica.

- Muestras con mucha diferencia de alturas en ocasiones se obtienen mejores resultados en este modo de trabajo.

Desventajas:

- Elevadas fuerzas de cizalla sobre la muestra.
- Puede dañar las muestras blandas y biológicas.

Contacto intermitente o “Tapping” (TM – AFM)

Ventajas:

- Mejor resolución lateral en la mayoría de las muestras (1 – 5 nm).
- Menores fuerzas de cizalla sobre muestras blandas medidas en aire.
- Prácticamente se eliminan las fuerzas laterales o de cizalla.

Desventajas:

- Menores velocidades de barrido que en el modo de contacto.

No-Contacto (NC – AFM)

Ventajas:

- Fuerzas nulas sobre la muestra.

Desventajas:

- Peor resolución lateral, limitada por la separación punta – muestra.
- Menores velocidades de barrido que en los modos de trabajo anteriores.
- Generalmente aplicable en muestras altamente hidrofóbicas y muy planas.

2.5.4 Tipos de puntas

Las puntas que se emplean en AFM suelen ser de nitruro de silicio o de silicio. Las puntas de nitruro de silicio generalmente se emplean en el modo de contacto, mientras que las de silicio, son las más ampliamente empleadas tanto para el modo de “Tapping” como para la mayoría de aplicaciones de la microscopía de fuerza atómica.

Las micropalancas pueden ser de diferentes formas, por ejemplo las de forma: triangular se pueden utilizar para las medidas de fricción y de líquidos debido a su mayor estabilidad, y las de forma rectangular para realizar experimentos al aire.



Figura 2.5E: Punta rectangular y dos puntas triangulares.

La elección de la punta más apropiada para cada tipo de experimento es uno de los pasos previos más importantes. La circunstancia que limita en gran medida la elección son las condiciones de alta temperatura (hasta 145°C). Las puntas fabricadas con recubrimientos de capas finas, lo que permite un aumento de la reflectividad (muy importante en medios donde la reflectividad disminuya, por ejemplo agua) (Ej. Si_3N_4) no pueden ser utilizadas, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de estos materiales que generan una serie de tensiones en la punta, provocando un momento de torsión sobre ella que puede llegar a partirla. Por este motivo, las puntas utilizadas en este tipo de experimentos serán de un único material, generalmente silicio.

En el mercado se encuentran disponibles una gran variedad de puntas con distintas constantes de fuerza, frecuencias de resonancia, recubrimientos superficiales, longitud de la punta, espesor,... Generalmente las casas comerciales proporcionan valores aproximados de los parámetros de la punta (las dimensiones, la constante de la punta y la frecuencia de resonancia.) Sin embargo, a veces es más interesante escoger un tipo de puntas rectangulares cuyo fabricante proporcione los datos concretos de cada una de las puntas porque la caracterización correcta de la punta es necesaria (por ejemplo, para minimizar los errores de cálculo en medidas de adhesión).

2.5.5 Utilización del AFM para caracterizar plásticos

El AFM es un importante método de análisis para la investigación de plásticos: permite determinar la morfología, la nanoestructura y la arquitectura cristalina. En el campo de los polímeros, tiene un amplio rango de aplicaciones: análisis de termoestables, termoplásticos y elastómeros; de pinturas y barnices; de plásticos reforzados con fibras; de material de empaquetado y de plásticos técnicos.

La microscopia de fuerza atómica (AFM) es una técnica de caracterización de superficies de alta resolución. El rápido desarrollo de esta instrumentación ha provocado un aumento significativo de sus capacidades, entre las cuales se incluyen medidas topográficas, medidas de propiedades: mecánicas, adhesivas, magnéticas, eléctricas y térmicas.

La cantidad de materiales que pueden ser examinados por el AFM es casi ilimitada. Resultan de especial interés los estudios de materiales blandos, tales como los materiales biológicos y poliméricos, cuya rigidez mecánica es del orden de la rigidez de las puntas comerciales de AFM (pocos N/m). Las primeras investigaciones de análisis con polímeros mediante AFM datan del 1988, poco después del descubrimiento de la técnica (1986).

La mayoría de los estudios de AFM se han realizado a temperatura ambiente. Esto presenta una limitación cuando se desea conocer el comportamiento de las muestras con la temperatura. Los plásticos presentan considerables cambios con la temperatura debido a las transiciones de fase tales como la fusión, la cristalización, la recristalización y la transición vítrea.

El AFM permite realizar la topografía del polímero a diferentes temperaturas, permitiendo así monitorizar in situ la cristalización de un polímero y medir el crecimiento de las lamelas cristalinas [14].

2.5.6 El controlador de Temperatura

En la figura 2.5F se observa la parte frontal del controlador de temperatura.



Figura 2.5F: Controlador de temperatura del AFM.

La temperatura de la muestra se selecciona regulando el elemento calefactor y el voltaje de la punta. Además el controlador regula la temperatura en la parte superior del cristal piezoeléctrico (dentro del escáner) ajustando automáticamente el flujo de agua del sistema refrigerante. El controlador incluye un sistema de alarma que se activa cuando se produce un sobrecalentamiento y apaga el sistema calefactor cuando la temperatura supera un valor de referencia. El controlador está integrado por los siguientes elementos:

- Controlador de temperatura. Permite seleccionar la temperatura de trabajo en el display de medida con ayuda de unas flechas que apuntan hacia arriba y hacia abajo.
- Potencia suministrada (Heater Element). El interruptor (HEATER DISABLE/ENABLE) en el panel frontal del controlador de temperatura controla la potencia suministrada al calefactor. El indicador marca ON cuando el sistema calefactor está funcionando y OFF si no está funcionando.
- Alarma de sobrecalentamiento. Sistema de alarma que se activa cuando se produce un sobrecalentamiento y apaga el sistema calefactor cuando la temperatura del escáner supera un valor de referencia.
- Voltaje de la punta. La temperatura del sistema calefactor de la punta que se encuentra en el soporte está controlado por el voltaje aplicado.
- Sistema de refrigeración. Regula la temperatura del cristal piezoeléctrico dentro del escáner. A medida que cambia la temperatura del escáner la bomba suministra más o menos líquido refrigerante para mantener la temperatura de acuerdo con un valor de referencia previamente fijado.
- Depósito de agua y tubos de silicona. El sistema de refrigeración incluye un depósito que se rellena del líquido refrigerante (generalmente agua) y unos tubos de silicona que lo conectan con el escáner.

- Camisa de seguridad. El escáner y la base están protegidos de posibles escapes de líquido mediante una camisa de seguridad.
- Cables del escáner y el sistema calefactor de la punta. Los cables de escáner y el sistema de calefacción de la punta se unen a los dos conectores Lemo del panel frontal del controlador. Los cables del escáner se enchufan al conector de 7 pins y los de la punta al de 4. El tramo final del cable del sistema calefactor de la punta actúa como adaptador entre la base SPM MultiMode y la cabeza del microscopio.

2.5.7 Factores que afectan a las medidas por AFM

Hay una serie de factores que tenemos que tener en cuenta a la hora de trabajar con el AFM porque puede hacer que nuestras mediciones se alteren:

- Punta (geometría, constante de fuerza, frecuencia de resonancia).
- Velocidad de barrido.
- Amplitud de trabajo.
- Ruido externo.
- Características intrínsecas de la muestra.

2.5.8 Procedimiento experimental con el AFM

En este apartado vamos a explicar todo el procedimiento que se ha seguido para la obtención de los datos de este proyecto relacionados directamente con el microscopio de fuerza atómica.

Nada más entrar al laboratorio tenemos que encender el equipo (controlador del láser, ordenador y bomba de agua). La bomba de agua es sumamente importante que se encuentre en buenas condiciones y que funcione correctamente, ya que al estar trabajando con temperaturas mayores que las del laboratorio (en nuestro caso hasta 65 °C) el piezoeléctrico tiene que estar bien refrigerado. La temperatura del escáner nunca debe superar los 35 °C y hay que fijarse en el nivel de agua por si hay que rellenarlo antes de encender la bomba (agua destilada).

Tras encender el equipo levantamos el cantilever con cuidado desenroscando el tornillo que hay detrás e introducimos nuestra muestra en el cilindro. Hay que tener especial cuidado al volver a poner el cantilever porque nuestra muestra podría ser demasiado gruesa y al ponerlo la punta puede golpear con ella. Lo mejor es asegurarnos de que el cilindro está bastante bajo presionando el botón de Up a la derecha del AFM que hace que el cilindro baje. Después de colocar la muestra se recomienda esperar una hora para que la máquina se caliente y de esta manera al ponernos a trabajar funcione de una manera óptima.

Con todo ya preparado colocamos la cámara e intentamos buscar la posición de la punta y de nuestra muestra con ayuda del monitor. Al tener la muestra muy separada de la punta puede que tengamos que subir la cámara para encontrarla y luego bajando poco a poco encontraremos nuestra muestra. Al llegar a este punto subimos mínimamente la cámara (la muestra quedará borrosa) y bajamos la punta con el Down hasta que se vea nítida en el monitor (en realidad la punta no se mueve nunca de posición, lo que se mueve es el cilindro que sube o baja, pero para subir el cilindro hay que apretar el interruptor hacia el Down y para

bajarlo hacia el Up). Así ya tenemos la punta cerca de la muestra y podemos pasar a utilizar el ordenador.

El programa que vamos a utilizar se llama NANOSCOPE 6. Abrimos el programa pulsando en su icono de acceso directo situado en el escritorio y esperamos a que se abra. Para empezar tenemos que pulsar el botón amarillo situado en la esquina superior izquierda de la pantalla del ordenador, donde pone Real Time. Este botón sirve para que el controlador del escáner se conecte al ordenador.

Una vez conectado miramos como está situado el láser y el fotodetector. Para saber si el láser incide bien en la punta y da señal se mira en el AFM donde pone SUM. Este valor siempre tiene que ser mayor que cero ya que esto indicará que está llegando la señal. De no ser así debemos mover el láser con los microposicionadores en los ejes X e Y para obtener la señal. Vamos probando a lo largo de uno de los ejes hasta que encontremos el número máximo de señal (número situado en SUM) y después realizamos el mismo procedimiento con el otro eje. Para este proyecto no es necesario trabajar con la mayor SUM posible, por ello para la señal al conseguir el máximo nos separaremos ligeramente del eje X en la punta hasta obtener una SUM alrededor de 2,00.

Para ajustar el fotodetector cambiamos el modo del AFM y la pantalla cambia. Ahora en la parte izquierda aparecerá VERT (eje vertical) y a la derecha HOR (eje horizontal). Los números situados debajo indican donde refleja el láser en el fotodetector de tal manera que contra más alto sea el número más separado incidirá el láser del centro del fotodetector. Nos interesa que el láser incida lo más próximo al centro posible, por lo que moviendo de nuevo los microposicionadores intentamos que estos números se aproximen a 0,00. Tras hacer esto volvemos a cambiar el modo y vemos que solo se nos queda un eje (VERT). Volvemos a ajustar este eje de la misma manera y con esto ya podemos pasar al ordenador de nuevo.

Ahora que la punta ya está cerca de la muestra y con todo calibrado pinchamos en el menú desplegable de la esquina superior izquierda donde pone Scan dual. Nos aparecerán dos pantallas cuadradas en el monitor de la izquierda con dos gráficas debajo de ellas y un medidor de posición en verde en el monitor de la derecha. Damos al botón derecho del ratón en la pantalla de la derecha y pulsamos en Show parameter list 1 y acto seguido en Show parameter list 2 (listas de parámetros como velocidad de barrido, líneas de barrido, fuerza de golpeteo de la punta = amplitude setpoint,...).

Después buscamos el icono con un diapasón azul (pantalla de a izquierda, arriba, centrado) llamado Tune y cuando se abra el cuadro de diálogo pulsar en Auto Tune. De esta manera se buscará la frecuencia de resonancia. La gráfica que nos muestra es la amplitud frente a la frecuencia. Se trabaja a una frecuencia de resonancia determinada por el fabricante que es del orden de los 300 KHz para las micropalancas de silicio.

Con todo preparado pulsamos el icono Engage que hace que la punta se enganche al sistema de descenso y descienda de una manera muy lenta hasta que haga contacto con la muestra. A partir de este momento veremos que en las gráficas de la pantalla de la izquierda empiezan a aparecer unas líneas. En la gráfica de la izquierda saldrá el contorno de la superficie de nuestra muestra, con una línea roja se plasma la ida de la punta en su barrido y con una línea azul la

vuelta. De esta manera para que las mediciones que tomemos sean correctas estas dos líneas tienen que estar lo más próximas posibles siendo importante que para que los datos sean óptimos estén superpuestas completamente. Las imágenes de arriba de ambas gráficas son del contorno superficial (izquierda) y del cambio de fase (derecha).

En cuanto las líneas estén juntas ya se puede pasar a la toma de datos dependiendo de lo que queramos. Si queremos realizar una imagen de la superficie de una pieza solo tenemos que esperar a que el ordenador la realice dependiendo de la velocidad de barrido con la que estemos trabajando y el número de líneas que consideremos en ese barrido.

También en el monitor de la derecha y dentro de éste en la esquina inferior derecha veremos un número que está constantemente cambiando. Ese número es el voltaje en voltios que le damos al piezoeléctrico para que baje o suba de tal manera que el láser siempre incida en el centro del fotodetector.

Este dato es el que vamos a utilizar en el proyecto porque el cambio de voltaje a la hora de subir un grado de temperatura está ligado a la expansión del material por una constante que vale 13.9 nm V^{-1} .

Ahora pasaremos a explicar el procedimiento que se ha utilizado para obtener los datos de este proyecto. Todos los datos están agrupados de manera ordenada en el Anexo II y también se ha introducido una guía más didáctica del funcionamiento del NANOSCOPE 6 en el ordenador con numerosas fotos para que su utilización sea sencilla.

3 Parte experimental

3.1 Materiales empleados

3.1.1 Poli Etileno Vinil Acetato

El Poli etileno vinil acetato o EVA, es un polímero termoplástico formado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. Se designa como EVA (por sus siglas en inglés, Ethylene Vinyl Acetate). Es un material que combina con cualquier accesorio o producto de aplicación directa o superpuesta. Es un material que no sustituye a ninguno conocido, sino que por el contrario, lo complementa.

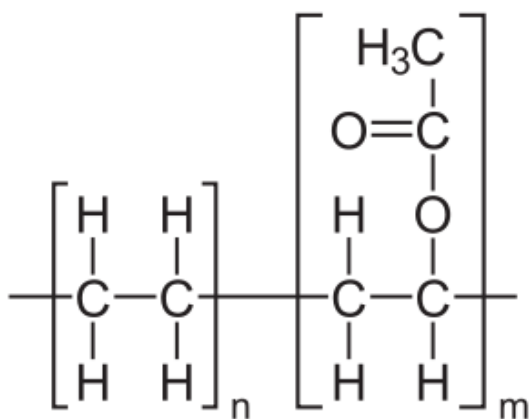


Figura 3.1A: Estructura química del Etileno Vinil Acetato

En la figura 3.1B se muestra el EVA de la marca Aldrich utilizado en este proyecto.

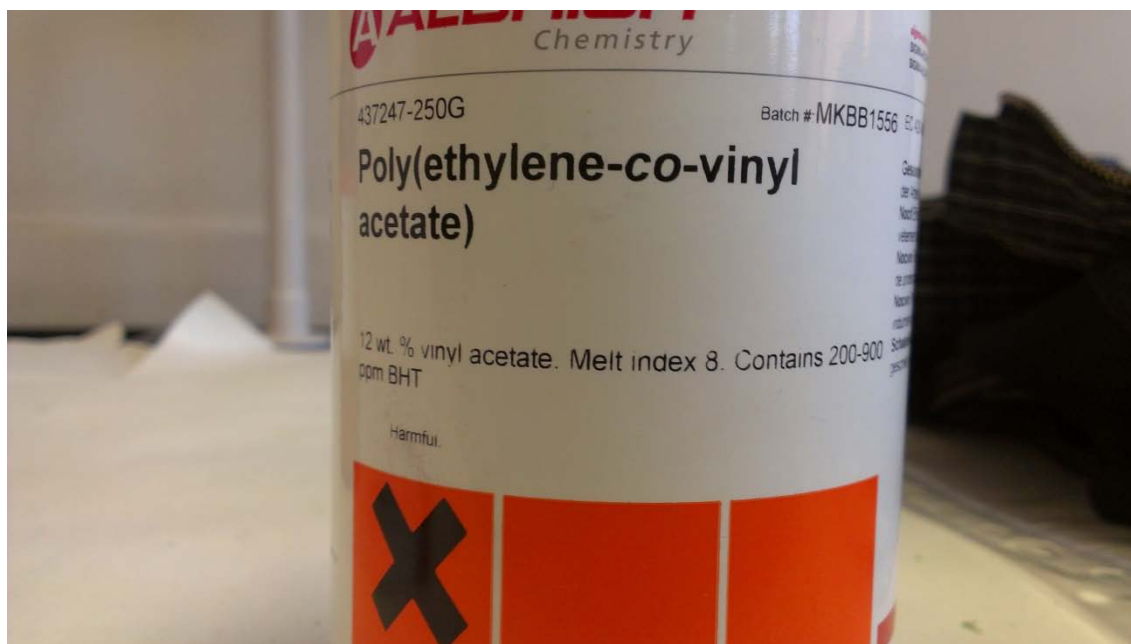


Figura 3.1B: EVA de la marca Aldrich.

Propiedades del etileno/acetato de vinilo

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo se fabrican en cualquier proporción de ambos monómeros. Si el acetato de vinilo (VAC) interviene en más del 40 %, los productos tienen una consistencia blanda y gomosa, pueden reticularse como caucho (y por tanto se consideran elastómeros) o bien pueden utilizarse como aditivos para el caucho, betún, plásticos y ceras. En el presente trabajo nos limitaremos a los copolímeros con menos del 40 % de acetato de vinilo.

Frente al Polietileno (PE), cuando el contenido de VAC aumenta, disminuye la rigidez y la dureza. En cambio, aumentan también la resistencia a la tracción y al impacto, la flexibilidad y la capacidad de alargamiento.

Un mayor contenido de VAC se traduce en una menor resistencia a la deformación por calor; los límites de la franja de temperaturas de uso continuo están en aproximadamente -60 y +60 °C con picos de poca duración de hasta +70 °C.

Aumentar el contenido de VAC equivale a aumentar la transparencia y el brillo.

El aumento del contenido en VAC trae consigo un empeoramiento del aislamiento eléctrico, porque los grupos de acetato de vinilo son mucho más polares que el polietileno. El EVA, pues, no es apropiado para aislante en las técnicas HF (alta frecuencia). Con todo, disminuye su tendencia a acumular cargas electroestáticas y, por consiguiente, a la acumulación de polvo.

Un mayor contenido de VAC supone una mejora de la resistencia a la tensofisuración y a la intemperie. Empeora la resistencia química y se incrementa la absorción de agua.

El aumento del contenido del VAC va asociado con una disminución de la cristalización; al mismo tiempo se registra un aumento de la densidad (frente a los homopolímeros de PE), ya que aumenta la presencia de átomos de oxígeno.

Los plásticos EVA deben considerarse especiales. Pueden incorporar gran cantidad de cargas de relleno y, en algunos casos, son competidores del PVC.

Transformación y aplicación del etileno/acetato de vinilo

La transformación prácticamente es igual que la del PE. Cuando el contenido en VAC supera el 12 %, los productos se pueden soldar por HF (alta frecuencia). Su pegado es más fácil que el PE.

Aplicaciones: láminas, láminas retráctiles y de embutición, láminas multicapa, tubos normales y flexibles, perfiles.

Forrado de cables (incluso con un porcentaje alto de negro de humo), juntas (por ejemplo juntas adhesivas magnéticas con un 90 % de ferrita de Ba, magnética), tapones, precintos, fuelles.

Envases para ultracongelados, envases de lámina retráctil (por ejemplo para pan), láminas retráctiles para materiales paletizados, bolsas, bolsas de mano, sacos recios, botellas, planchas de insonorización (con un relleno del 40 % de mica).

Chancletas de baño, ventosas, láminas para invernadero, pelotas, muñecas (de tacto similar al cuero por la adicción de un 60 % de creta).

Tubos flexibles de contraste radiológico (con un relleno del 25 % de sulfato de Ba como contraste). [10]

Introduciendo el número de serie del producto, la página web de Aldrich nos da una serie de propiedades que se exponen en la tabla 3.1A:

Related Categories	Ethylene, Hydrophobic Polymers, Materials Science, Olefins, Polymer Science, Más...
autoignition temp.	500 °F
melt index	8 g/10 min (190°C/2.16kg)
contains	400-1200 ppm BHT as antioxidant
composition	vinyl acetate, 12 wt. %
hardness	43 (Shore D, ASTM D 2240)
mp	95 °C
transition temp	softening point 65 °C (Vicat, ASTM D 1525)
density	0.933 g/mL at 25 °C

Tabla 3.1A: Propiedades del EVA proporcionadas por la página web de Aldrich.

El coeficiente de expansión del EVA (α) es de $200 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Características generales del EVA

Una de las características del EVA es que es un material plástico liviano, el cual se puede encontrar en bloques o láminas semiflexibles de muy alta densidad.

El EVA ofrece la ventaja de ser un material el cual se puede imprimir, troquelar, cortar o pegar.

Sus características más resaltantes son:

- Es fácil de pegar.
- Es fácil de cortar.
- Es fácil de pintar.
- Baja absorción de agua.
- Es lavable.
- No es tóxico.
- No es dañino al medio ambiente pues se puede reciclar o incinerar.
- Fácil de moldear al calor.

Beneficios del EVA

El EVA ofrece grandes beneficios para las industrias, como:

- Es un producto de alta calidad ayuda a disminuir el costo del artículo procesado, ya que se requiere un 30 % menos de tiempo para su procesado.
- Su proceso de inyección es más ágil, por no presentar humedad en el momento de entregar el material.
- Gran ligereza al término de su proceso, esto por utilizar menos producto.
- No presenta olor y no se requiere agregar un aromatizante.
- La comodidad que brinda al ser 100% manejable y moldeable, esto ayudando al proceso de inyección y obtener un producto más flexible y con menos dureza. [11]

3.1.2 Óxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio (TiO_2) aparece en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utiliza como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

El TiO_2 utilizado en este proyecto es de la marca Aldrich (figura 3.1C):

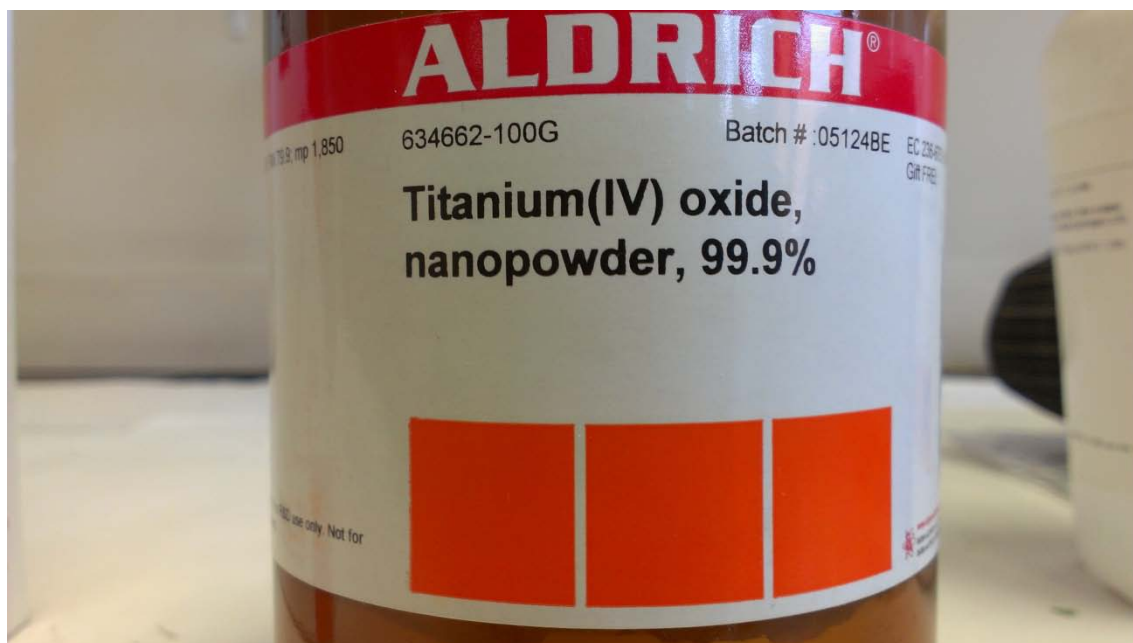


Figura 3.1C: Óxido de titanio (IV) de la marca Aldrich.

Propiedades

El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico.

Aplicaciones

Sus aplicaciones abarcan todas las industrias como podemos ver en los siguientes ejemplos:

- El dióxido de titanio se utiliza universalmente en la industria de las pinturas y recubrimientos, ha sustituido a cualquier otro pigmento blanco en el mercado.
- En el sector de la impresión, hoy en día se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 milímetros, por lo que se requieren pigmentos de dióxido de titanio muy finos.
- El dióxido de titanio también es usado para dar color a artículos de plástico como juguetes, electrónicos, automóviles, muebles, empaque, etcétera. El pigmento de dióxido de titanio absorbe parte de la radiación UV protegiendo a su contenido.
- Otra de las aplicaciones del dióxido de titanio está en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Los pigmentos de anatasa son preferidos en esta aplicación.
- Para la industria del papel se utilizan rellenos como el caolín, tiza o talco. Los pigmentos de dióxido de titanio se utilizan para el papel muy blanco que también debe ser opaco cuando es muy delgado. También se aplica como recubrimiento para hacer papel “artístico”.
- Otras áreas de aplicación del dióxido de titanio incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco y el coloreado de hule o linóleo,

- Los pigmentos de dióxido de titanio también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética.

Sus propiedades más importantes son:

- No toxicidad.
- Compatibilidad con las mucosas y la piel.
- Buena dispersabilidad en soluciones orgánicas.

Algunas propiedades se indican en la etiqueta del producto (figura 3.1D). La densidad ($\rho = 3.8 \text{ g/cm}^3$) será utilizada más adelante para calcular la regla de las mezclas (apartado 3.4). El coeficiente de expansión del TiO_2 (α) es de $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

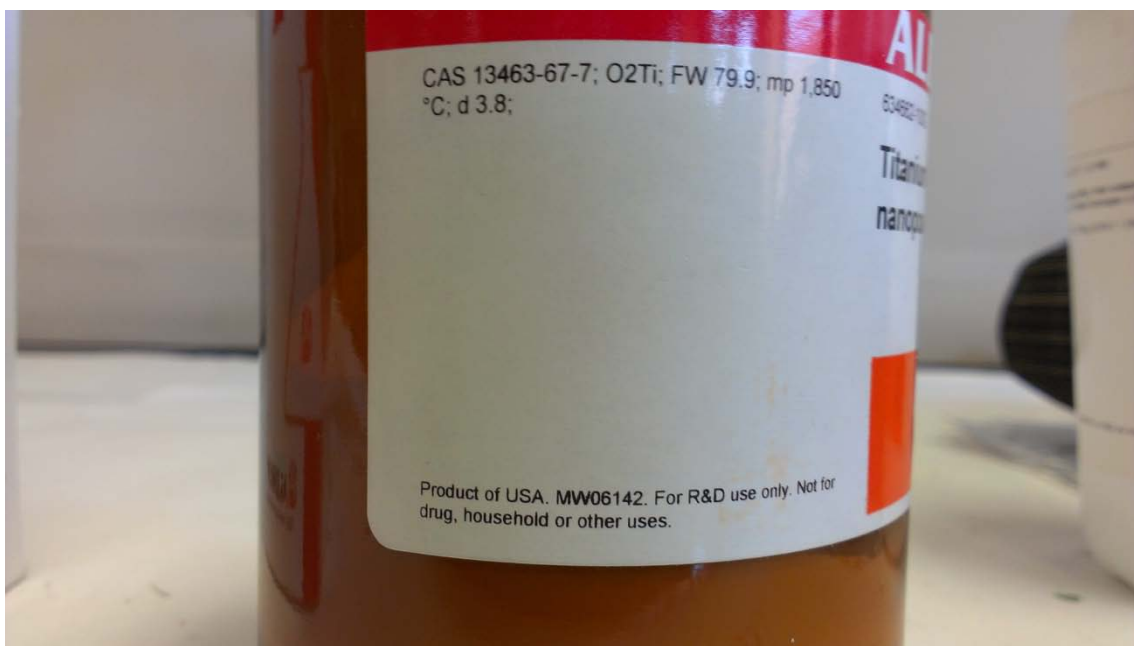


Figura 3.1D: Propiedades del TiO_2 .

3.2 Preparación de muestras

Este capítulo se va a estructurar en varios apartados para que cualquier persona que lea este documento sea capaz de crear muestras de EVA o de otros plásticos con los métodos utilizados en este proyecto.

3.2.1 Creación de muestras de EVA con TiO_2

Para empezar este proyecto se quieren preparar muestras de EVA con una serie de porcentajes en masa de TiO_2 . Estos porcentajes serán los siguientes:

- EVA + 0% TiO_2
- EVA + 1% TiO_2
- EVA + 2% TiO_2
- EVA + 3% TiO_2
- EVA + 4% TiO_2
- EVA + 5% TiO_2

Se añade a estas 5 muestras una de EVA sin ningún porcentaje en masa de TiO_2 para tenerla como referencia y ver si varía el coeficiente de expansión térmica a la hora de introducir el óxido de Titanio.

Calculamos las cantidades de TiO_2 que tenemos que añadir de una manera sencilla a partir de la masa de EVA:

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{\text{masa} (\text{TiO}_2)}{\text{masa} (\text{TiO}_2) + \text{masa} (\text{EVA})}$$

Se necesita una masa de EVA inicial para poder calcular la masa de óxido de Titanio. Esta masa puede ser cualquiera dependiendo de la cantidad de material que sea necesaria. En este caso siempre unos 18 ml de EVA con una probeta:

EVA + 1% TiO_2

Masa probeta = 25,351 g

Masa 18 ml EVA + probeta = 35,115 g

Masa EVA = 35,115 – 25,351 = 9,764 g de EVA

$$1\% \text{TiO}_2 = \frac{m (\text{TiO}_2)}{m (\text{TiO}_2) + 9,764}$$

$$0.01 m (\text{TiO}_2) + 0,09764 = m (\text{TiO}_2)$$

$$0,99 m (\text{TiO}_2) = 0,09764$$

$$\text{masa } \text{TiO}_2 \text{ al } 1\% = \frac{0,09764}{0,99} = 0,0986 \text{ g}$$

EVA + 2% TiO_2

Masa probeta = 25,351 g

Masa 18 ml EVA + probeta = 34,8945 g

Masa EVA = 34,8945 – 25,351 = 9,543 g de EVA

$$2\% \text{TiO}_2 = \frac{m (\text{TiO}_2)}{m (\text{TiO}_2) + 9,543}$$

$$0.02 m (\text{TiO}_2) + 0,19086 = m (\text{TiO}_2)$$

$$0,98 m (\text{TiO}_2) = 0,19086$$

$$\text{masa } \text{TiO}_2 \text{ al } 2\% = \frac{0,19086}{0,98} = 0,1947 \text{ g}$$

EVA + 3% TiO_2

Masa probeta = 25,351 g

Masa 18 ml EVA + probeta = 34,351 g

Masa EVA = 34,351 – 25,351 = 9,000 g de EVA

$$3\% \text{TiO}_2 = \frac{m(\text{TiO}_2)}{m(\text{TiO}_2) + 9,000}$$

$$0.03 m(\text{TiO}_2) + 0,27 = m(\text{TiO}_2)$$

$$0,97 m(\text{TiO}_2) = 0,27$$

$$\text{masa TiO}_2 \text{ al } 3\% = \frac{0,27}{0,97} = 0,2784 \text{ g}$$

EVA + 4% TiO_2

Masa probeta = 25,351 g

Masa 18 ml EVA + probeta = 34,297 g

Masa EVA = 34,297 – 25,351 = 8,946 g de EVA

$$4\% \text{TiO}_2 = \frac{m(\text{TiO}_2)}{m(\text{TiO}_2) + 8,946}$$

$$0.04 m(\text{TiO}_2) + 0,35784 = m(\text{TiO}_2)$$

$$0,96 m(\text{TiO}_2) = 0,35784$$

$$\text{masa TiO}_2 \text{ al } 4\% = \frac{0,35784}{0,96} = 0,3727 \text{ g}$$

EVA + 5% TiO_2

Masa probeta = 25,351 g

Masa 18 ml EVA + probeta = 33,6 g

Masa EVA = 33,6 – 25,351 = 8,249 g de EVA

$$5\% \text{TiO}_2 = \frac{m(\text{TiO}_2)}{m(\text{TiO}_2) + 8,249}$$

$$0.05 m(\text{TiO}_2) + 0,41245 = m(\text{TiO}_2)$$

$$0,95 m(\text{TiO}_2) = 0,41245$$

$$\text{masa TiO}_2 \text{ al } 5\% = \frac{0,41245}{0,95} = 0,4342 \text{ g}$$

	m_{EVA} (g)	m_{TiO_2} (g)	V_{EVA} (mL)	$V_{\text{TiO}_2} \cdot 10^{-2}$ (mL)	$W_{\text{TiO}_2} \cdot 10^{-2}$	ϕ_{TiO_2} (%)
EVA + 0% TiO_2	9,4600	0,0000	10,139	0,0000	0,0000	0,0000
EVA + 1% TiO_2	9,7640	0,0986	10,465	2,5947	0,9997	0,0025
EVA + 2% TiO_2	9,5430	0,1947	10,228	5,1237	1,9994	0,0050
EVA + 3% TiO_2	9,0000	0,2784	9,6463	7,3263	3,0005	0,0075
EVA + 4% TiO_2	8,9460	0,3727	9,5884	9,8079	3,9995	0,0101
EVA + 5% TiO_2	8,2490	0,4342	8,8414	11,426	5,0005	0,0128

Tabla 3.2A: Datos EVA y TiO_2 .

Teniendo ya estas masas se podría ir directamente al molino mecánico de bolas y preparar las mezclas pero, al estar el EVA en una forma de pequeñas esferas es mejor triturarlo o picarlo antes de añadirle el óxido de Titanio. Se puede utilizar una picadora normal de carne o alimentos de las que utilizamos en casa o utilizar una picadora industrial. Si se utiliza la primera hay que tener un especial cuidado en no quemar el mecanismo de la picadora, para ello no apretaremos de una manera constante. Lo mejor es estar unos 20 s y parar para que se refrigere, cuando veamos que ya está fría otra vez procedemos a picar otros 20 s. Así hasta que el material sea más o menos polvo o un polvo con partículas pequeñas.

Una vez conseguido esto mezclamos las cantidades de EVA con su correspondiente masa de TiO_2 y lo introducimos en las vasijas metálicas del molino mecánico.

3.2.2 Preparación de los films

Tras haber conseguido las mezclas de EVA con nuestros distintos porcentajes de TiO_2 pasamos a la obtención de los films. Los pasos a seguir son los siguientes:

- Poner dos portas de AFM (portas redondos metálicos) sobre un porta de vidrio.
- Añadir una punta de espátula pequeña sobre un porta de microscopio AFM.
- Poner la estufa a 130 °C y dejar que llegue a dicha temperatura (con esto nos aseguramos que al meter la mezcla de EVA + TiO_2 funda).
- Poner otro porta de vidrio encima de los portas de microscopio AFM que contienen la mezcla y utilizar unas pinzas para sujetarlo todo y crear un efecto de presión (de esta manera nuestro material fluirá por todo el porta metálico).
- Introducir en la estufa todo el conjunto. Al abrir la estufa y cerrarla para introducir nuestra muestra la temperatura bajará de una manera considerable por lo que tras cerrarla hay que esperar a que vuelva a subir a 130 °C. Cuando alcance de nuevo la temperatura debemos esperar una hora.
- Pasada una hora abrir la estufa y sacar el material para que enfríe.

Es muy importante que el material, tras haberlo sacado de la estufa y dejarlo enfriar, se separe solo del porta de vidrio para que así la superficie de nuestra muestra sea lo más lisa posible. Esto puede dar algunos problemas. En este proyecto se ha probado con varios materiales con diferentes grados de anti-adherencia (plástico marrón rugoso, silicona blanca, etc.). A la vista de los resultados obtenidos se utilizó Frekote®.

El Frekote® es un líquido desmoldeante semipermanente el cual permite múltiples desmoldes con una sola aplicación de producto sin contaminar la pieza. Este producto minimiza la acumulación de desmoldeante en puntos críticos asegurando una transferencia perfecta [12].

En este caso hará que la muestra se separe de los portas de vidrio de la manera más fácil posible para así obtener una superficie lisa. Debe usarse de la siguiente manera:

- Utilizar guantes de látex para manipular el Frekote®.
- Llevar a la campana de gases el Frekote®, los portas de vidrio que queremos utilizar en las muestras y algodón (se trabaja en la campana porque el Frekote® tiene un olor muy fuerte que puede llegar a dar dolor de cabeza o algún mareo).
- Se moja el algodón con una cantidad pequeña de Frekote® (no empaparlo).
- Se da con el algodón la misma cantidad de Frekote® a cada porta de vidrio por una cara (una vez, dos o las que haga falta pero es importante que siempre sea la misma).
- Esperamos 10 minutos a que seque.
- Repetir las dos operaciones anteriores 6 veces.
- Después de esto se colocan los portas en la estufa a una temperatura de 110-150°C y han de permanecer dentro durante 15 minutos.
- Tras sacar los portas esperar un día para separar las muestras.

De esta manera las muestras se separan sin problemas consiguiendo así que la superficie quede lo más lisa posible. Esto luego beneficiará a nuestro estudio notablemente.

Tras tener los films hechos se estudiará si la dispersión de partículas es óptima para poder realizar las pruebas y esto se realiza con el microscopio electrónico de barrido, SEM.

3.3 Técnicas y métodos

3.3.1 Molienda mecánica de bolas en condiciones criogénicas (con N₂ líquido)

Esta operación se realiza con el molino mezclador descrito anteriormente (apartado 2.4.1). Se colocan las muestras y las bolas dentro de las vasijas (en este caso hemos utilizado las bolas de diámetro = 23,62 mm). Se cierra la vasija (el cierre va a rosca y es importante antes de cerrarlo poner sobre esta rosca una capa de cinta de teflón para que no se escape material por la rosca del cilindro) y se introduce en las pinzas girando el mecanismo de tronillo para que quede sujeto. Se aprieta lentamente con el pestillo subido y cuando notemos que ya hace algo de presión, bajamos el pestillo y apretamos otra vez hasta oír 2 o 3 veces un “clic”. Después de esto se baja la carcasa de seguridad, se pone el programa que se quiera utilizar (en nuestro caso se ha utilizado el programa 1 que vibra a 25 Hz durante 5 minutos) y se le da al ON.

En el proyecto se ha utilizado N₂ líquido para refrigerar las vasijas en cada ciclo de molienda de la siguiente manera:

- Se llena un recipiente de poliestireno expandido con el N₂ líquido. Al principio se evaporará bastante así que, tras tenerlo unos minutos (5 o 10 minutos) reposando volvemos a rellenar el recipiente. (figura 3.3D)
- Introducir las vasijas en el N₂ líquido y ver si los cubre completamente, si no es así añadir más nitrógeno para que queden cubiertos.
- Se tapa el recipiente y ha de esperarse 8 minutos. Pasado este tiempo mirar como esta N₂ y, como antes, si no están cubiertas las vasijas por el nitrógeno volver a rellenar (esto se hace porque el N₂ líquido se evapora muy rápidamente y es

importante que los cilindros estén siempre o casi siempre cubiertos de nitrógeno para que la refrigeración sea mejor, que a su vez ayudara a pulverizar mejor las partículas) y se esperan otros 7 minutos. En total 15 minutos en N₂ líquido.

- Tras hacer esto se introducen las vasijas en el molino comenzando así nuestro primer ciclo de molienda.



Figura 3.3D: Recipiente de poliexpan con cilindros metálicos donde se introduce el N₂

En una primera prueba se ha realizado una molienda de 60 minutos (en ciclos de molienda de 5 minutos e introduciendo los cilindros en N₂ líquido 15 minutos por ciclo esto supone realizar la prueba en algo más de 4 horas) pero puede verse que la dispersión no es del todo óptima y se ha pasado a realizar 2 horas de molienda activa. En la siguiente tabla se muestran los tiempos específicos de cada ciclo y la suma total de tiempo:

Número de ciclo	Tiempo en N ₂ líquido (minutos)	Tiempo en molino (minutos)
1	15	5
2	15	5
3	15	5
4	15	5
5	15	5
6	15	5
7	15	5
8	15	5
9	15	5
10	15	5
11	15	5
12	15	5
13	15	5
14	15	5
15	15	5

16	15	5
17	15	5
18	15	5
19	15	5
20	15	5
21	15	5
22	15	5
23	15	5
24	15	5
Suma Parcial	360	120
Suma Total	480 minutos = 8 horas	

Tabla 3.3A: Tiempos estimados de molienda mecánica criogénica.

Cabe destacar varias cosas:

- Siempre son más de 8 horas porque estos tiempos son activos.
- Con el N₂ hay que trabajar con sumo cuidado porque puede producir quemaduras. Siempre se trabajará con guantes y para introducir los cilindros en el nitrógeno utilizaremos unas pinzas.
- El gasto de N₂ para realizar la prueba es elevado.
- Y por último, tras sacar nuestro material de los cilindros hay que limpiarlos bien para poder utilizarlos otra vez. Esto se hace primero desincrustando con una espátula los restos de material que queden, luego limpiándolos con cetona y si eso no es suficiente dándoles un baño de ultrasonidos a cualquier temperatura.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para poder ver la dispersión de las nanopartículas en las muestras se utilizó un microscopio Phillips XL30 como el citado en el apartado 2.4.2. Con él se obtuvieron imágenes a 10000 aumentos de los distintos materiales nanocompuestos.

Al ser muestras no conductoras, para evitar acumulación de carga en la superficie, se recubrieron con oro mediante la técnica de “sputtering”. Las muestras observadas al microscopio son los films nombrados previamente en el apartado 3.2.2 que se utilizarán para realizar las mediciones en el AFM.

Las imágenes de SEM se obtuvieron mediante la señal procedente de los electrones retrodispersados (en inglés, backscattered electrons o BSE), que nos proporcionan información composicional. El número de electrones retrodispersados aumenta con el número atómico de los elementos que forman parte de la muestra. Esto permite que las imágenes ofrezcan contraste en función del número atómico o de la composición. En general se observan dominios más claros en aquellas regiones ricas en elementos más pesados.

Es importante realizar este procedimiento con la primera muestra que se obtenga para ver si la dispersión es óptima. Si la muestra no tiene la dispersión adecuada de TiO₂ lo que se debe hacer es tener la mezcla más tiempo en el molino mecánico (En este proyecto se tuvo que pasar de 1 hora de molienda, porque no daba una buena dispersión, a 2 horas).

En la Figura 3.3E se muestran imágenes obtenidas por SEM a partir de la utilización de electrones retrodispersados de muestras de EVA con 0%, 1% y 5% en peso de TiO_2 (las muestras fueron molidas durante 2h bajo condiciones criogénicas). Se pueden observar regiones submicrométricas brillantes dispersas uniformemente en una matriz de tonalidad más oscura. Teniendo en cuenta que una señal más intensa de electrones retrodispersados está asociada fundamentalmente a la interacción de los electrones primarios con átomos de elementos de mayor masa atómica, dichos dominios claros deben corresponder a regiones con elementos de mayor masa atómica indicativo de la presencia de Ti asociado al TiO_2 . Se puede comprobar por tanto que la molienda de bolas consigue una extraordinaria dispersión de las nanopartículas de TiO_2 . En algunos casos se observan dominios de unos 200-300 nm indicativo de la formación de algunos agregados de partículas de entre 2 a 10 partículas teniendo en cuenta que el diámetro medio de las partículas es de unos 70 nm.

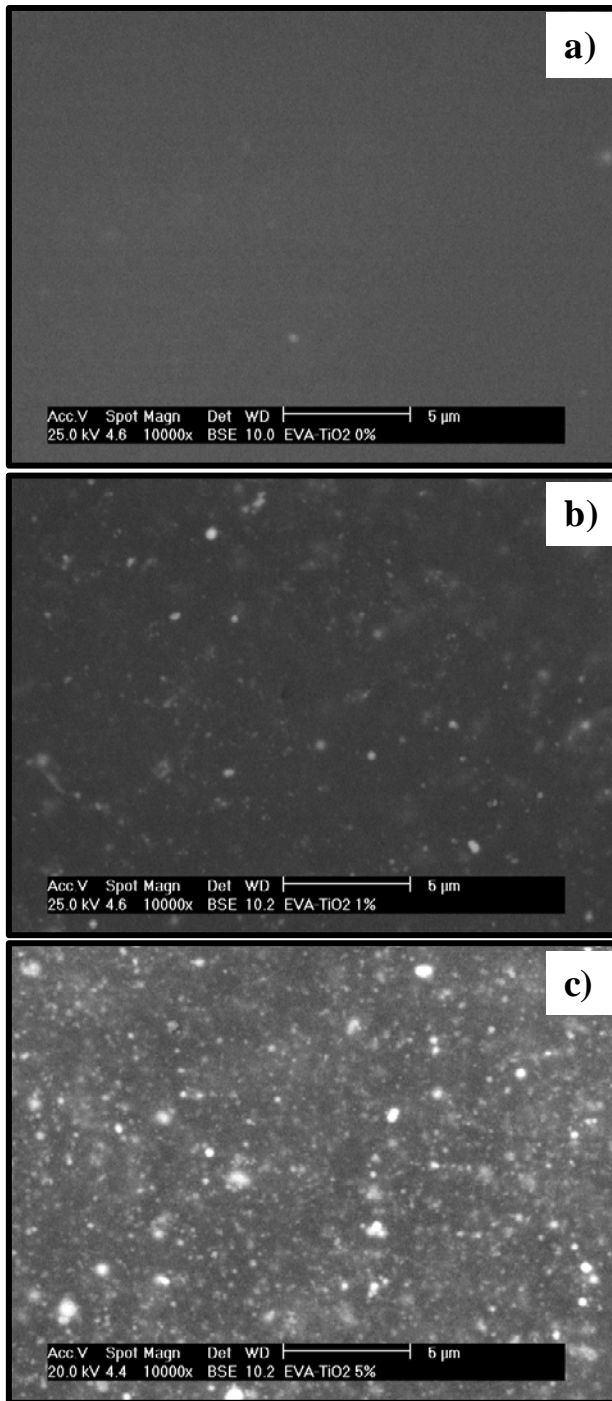


Figura 3.3E: Imágenes de SEM obtenidas mediante la utilización de electrones retrodispersados. Las muestras que se presentan son: a) EVA-0% TiO_2 ; b) EVA-1% TiO_2 y c) EVA-5% TiO_2 .

Tras certificar que la dispersión es buena (figura 3.3E), se va a medir el espesor inicial de las muestras, L_0 , dato que luego se necesitará para determinar el coeficiente de expansión térmica lineal, α_L , a partir de la siguiente expresión:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

Donde ΔL es la expansión lineal sufrida por la muestra para un aumento de temperatura, ΔT . Los espesores de las muestras han sido medidos con un medidor de espesores de recubrimientos digital Easy Check FN de la marca NEUTREK INSTRUMENTS. Su resolución es de 1 μm . Se mide tres veces en el centro de la muestra y se calcula la media. Los datos obtenidos son los siguientes:

Tipo de Muestra	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)	Media (μm)
EVA + 0% TiO_2	188	190	163	180 ± 12
EVA + 1% TiO_2	213	204	177	198 ± 15
EVA + 2% TiO_2	193	194	195	194 ± 1
EVA + 3% TiO_2	203	196	187	195 ± 7
EVA + 4% TiO_2	208	194	215	205 ± 9
EVA + 5% TiO_2	178	196	190	188 ± 7

Tabla 3.3B: Medidas de espesor de las muestras.

Tras comprobar que todo está correcto se pasa a medir en el AFM (Microscopio de Fuerza Atómica) que será el que nos de los datos para poder sacar el coeficiente de expansión térmica de cada muestra.

4 Resultados y discusión

4.1 Toma de datos

Desde el principio de este proyecto se pensó en la manera de obtener de forma más precisa la relación $\Delta L / \Delta T$ para así poder calcular el coeficiente de expansión térmica con fiabilidad. Los datos están tomados del AFM (apartado 2.5.1) utilizando el modo "tapping" o contacto intermitente (apartado 2.5.2). Las puntas utilizadas son de nitruro de silicio (apartado 2.5.4), con una constante de fuerza, k , de unos 40 N/m y una frecuencia de resonancia en torno a los 300 kHz (la frecuencia de resonancia justa que da el AFM es de 384.56 kHz).

Tras analizar el AFM se observa que:

- El voltaje que le llega al piezoeléctrico para ajustar la posición de la muestra respecto de la punta (sistema de retroalimentación) no es completamente constante, sufre variaciones. Estas variaciones son elevadas en los primeros minutos de la prueba y se van estabilizando con el tiempo.
- Tras considerar el punto anterior se tomaron varios valores de voltaje para cada temperatura.

Con estas dos premisas se pensó un método que, además de dar buenos resultados, pudiera servir para futuros proyectos y se concluyó lo siguiente:

- Para garantizar estabilización de voltaje con el tiempo, se decidió que la mejor solución era tomar medidas durante 10 minutos para cada grado de temperatura.
- Dentro de estos 10 minutos se ha tomado un dato cada 10 segundos para posteriormente realizar la media aritmética de dichos valores. De esta manera se

consigue representar la curva del valor del voltaje dado al piezoeléctrico frente al tiempo (Figuras 4.2A y 4.2B).

- Como se ha comentado antes, al principio de cada prueba (aumento de un grado de temperatura en el controlador de temperaturas del AFM) el voltaje que llega al piezoeléctrico varía notablemente. Para la realización del proyecto es interesante quedarnos con la zona más estable, por lo que a la hora de realizar las medias aritméticas se ha empezado a tomar valores a partir del segundo 180.

Ahora se describirá cómo se han utilizado estos datos para poder calcular el Coeficiente de Expansión Térmica (CTE) y evaluar cómo influye la adicción de TiO_2 . Solo se muestran los cálculos para un tipo de muestra pues para el resto de las muestras se procede del mismo modo. Todos esos resultados se agrupan en el Anexo I con sus datos y gráficas correspondientes.

4.2 Cálculo del CTE

Tras haber recogido todos los datos de una muestra, para este caso se ha utilizado la muestra de EVA + 1% TiO_2 , se introducen en una hoja de cálculo. Después ha de realizarse la media de los datos (desde el segundo 180) y este valor se multiplica por el factor del piezoeléctrico que nos indica cuánto es el desplazamiento longitudinal sobre su eje Y en virtud del voltaje que se le suministra.

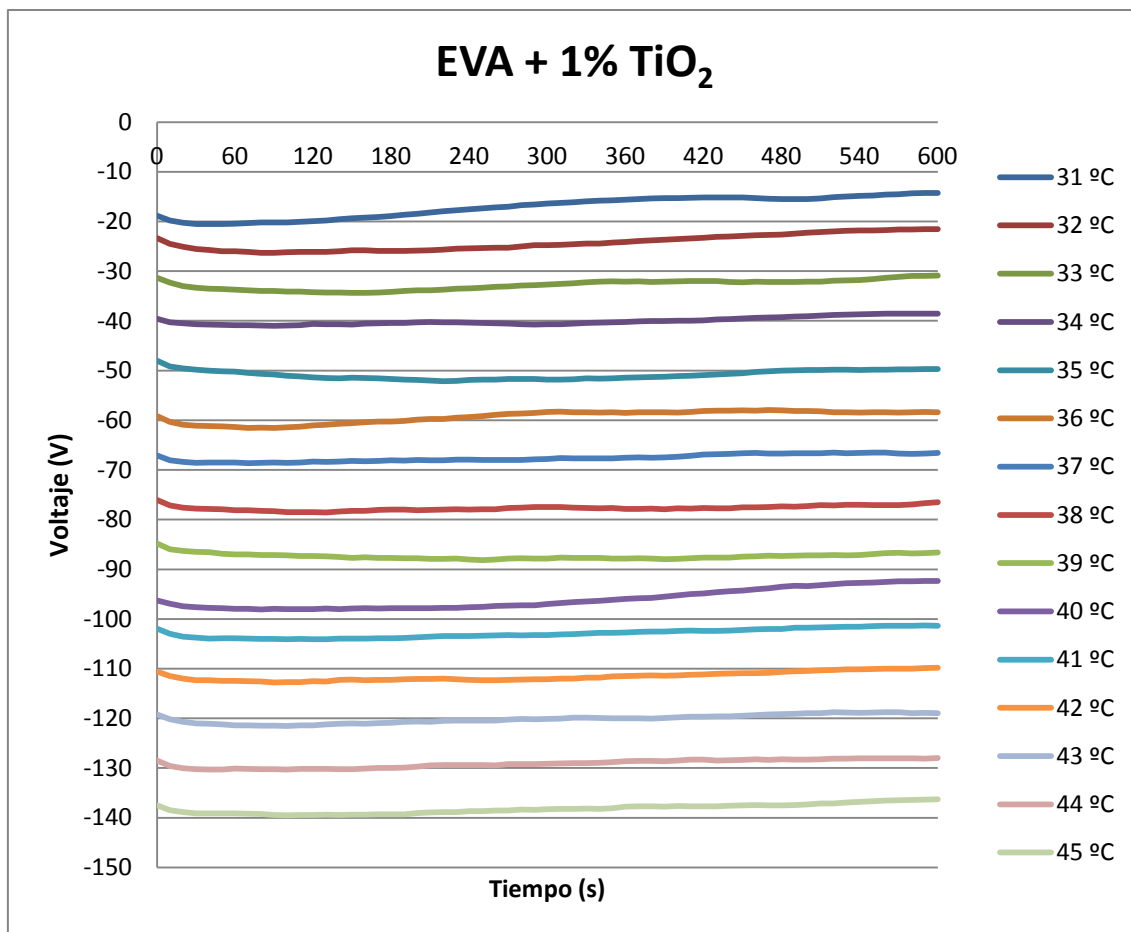


Figura 4.2A: Representación gráfica del voltaje del piezoeléctrico y el tiempo.

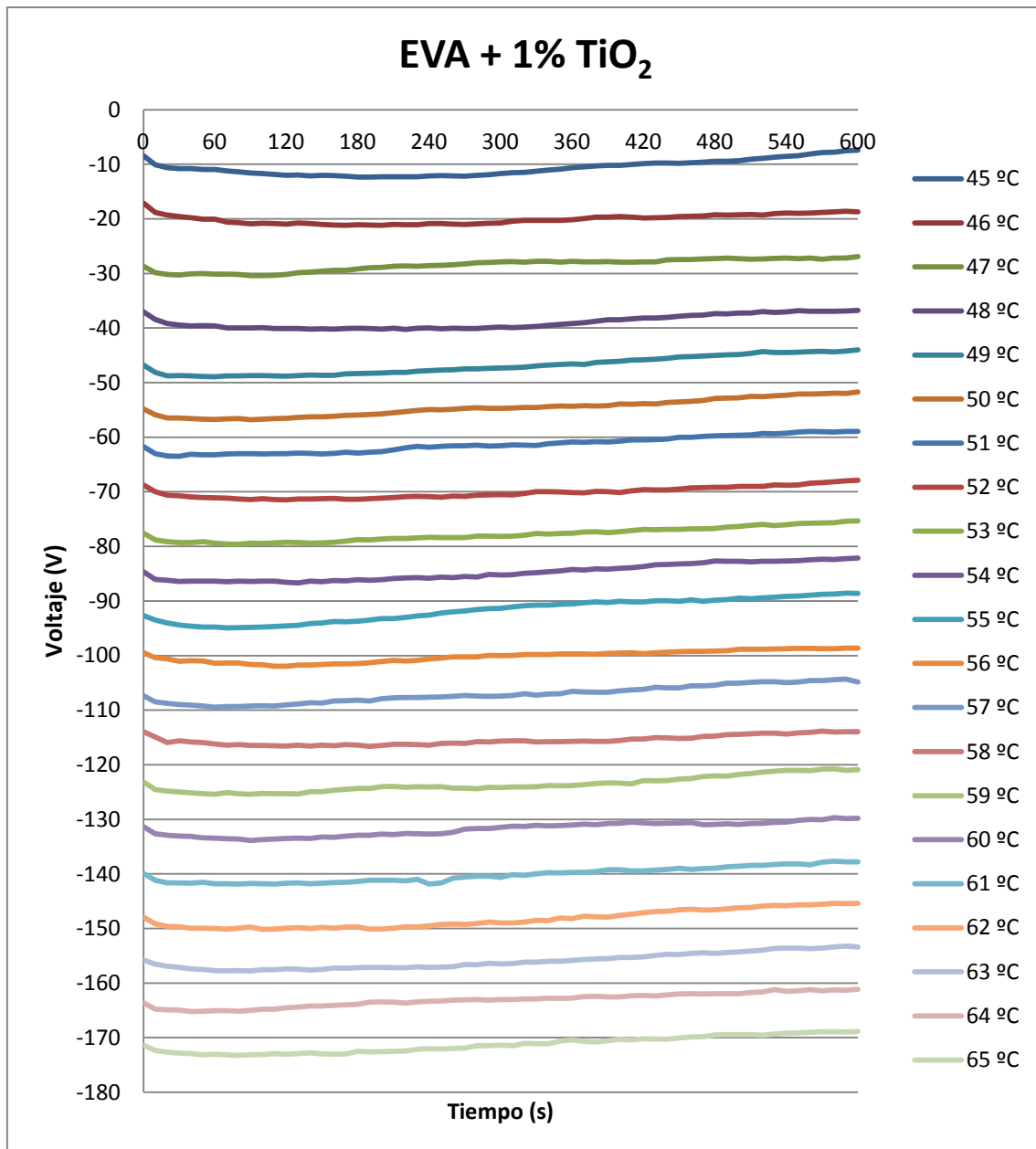


Figura 4.2B: Representación gráfica del voltaje del piezoeléctrico y el tiempo.

Las figuras 4.2A y 4.2B muestran la evolución del voltaje frente al tiempo. Como se observa en las gráficas en los primeros segundos tras subir un grado de temperatura, el voltaje suministrado al piezoeléctrico varía de forma significativa. A medida que el tiempo avanza las curvas se estabilizan en el tiempo de una manera bastante aceptable. Esto significa que la dilatación, en cada grado para nuestra muestra, tiende a estabilizarse con el tiempo.

De estas curvas se obtiene el valor medio que posteriormente se multiplica por el factor de conversión (voltaje-longitud) del piezoeléctrico para poder obtener la variación de espesor. En la figura 4.2C se muestra el aumento de espesor para cada grado. Como se puede observar, a 45 °C hay dos puntos, esto es debido a que se ha superado el límite de alturas del AFM y es necesario volver a establecer contacto punta muestra para restablecer el cero de deformaciones para el piezo en Z. Cuando esto sucede hay que repetir la última medición

correcta que se tenga para luego poder montar la gráfica como indica la flecha. La figura 4.2D representa dicho montaje.

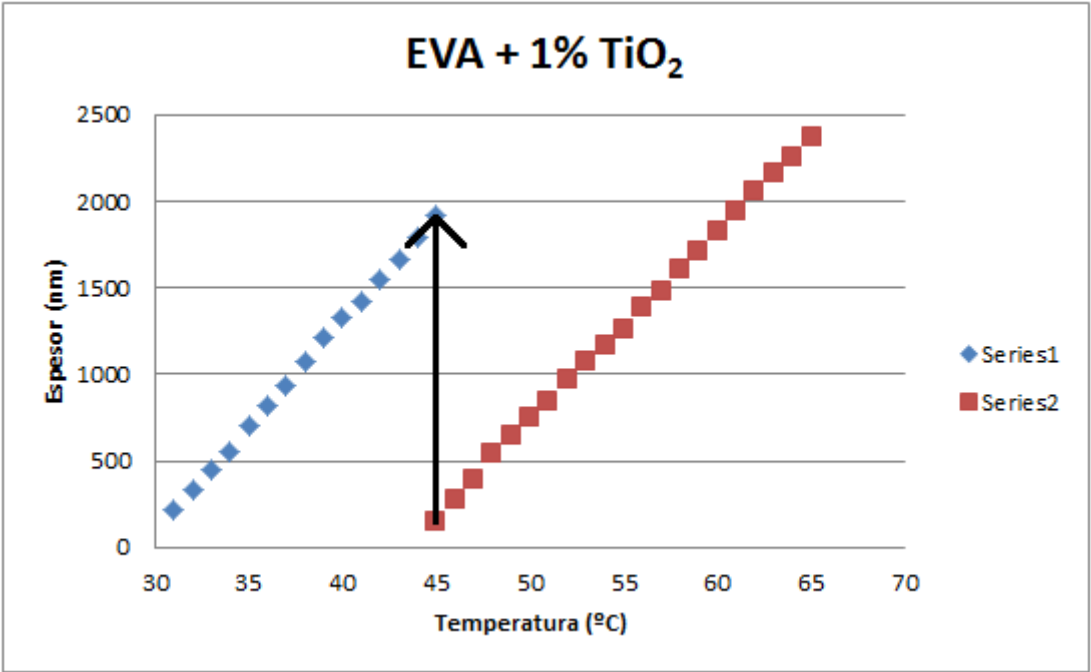


Figura 4.2C: Representación gráfica del espesor de la muestra por tramos.

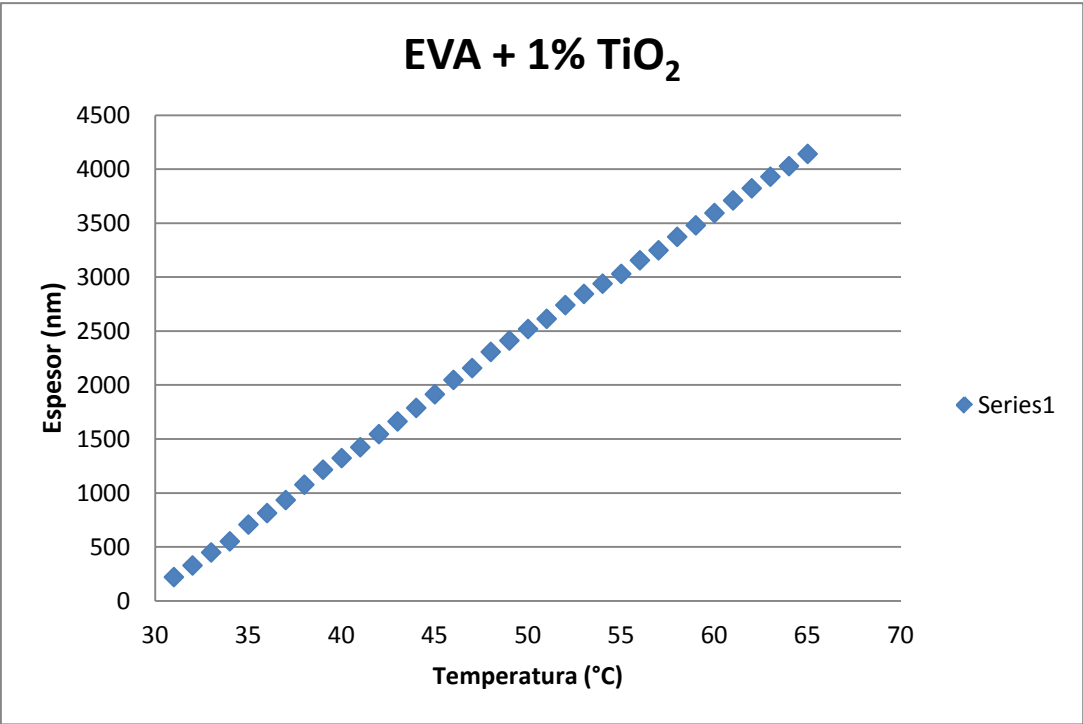


Figura 4.3D: Representación gráfica del espesor de la muestra.

Ahora ya con los valores totales de cambio de longitud se puede calcular la variación de longitud para cada grado, por ejemplo, para calcular el valor de la longitud en el grado 33 ha de realizarse la resta de su longitud total en ese grado menos la del anterior. De esta manera se consigue saber lo que ha aumentado el espesor de la muestra al subir un grado (del 32 al 33 en este caso). Tras obtener estos valores se irán sumando o acumulando de tal manera que al final se puedan representar en una gráfica donde la temperatura estará en el eje de abscisas y el aumento de espesor, ΔL , en el eje de las ordenadas. A raíz de esta gráfica y realizando un ajuste lineal por mínimos cuadrados de los puntos a una línea recta, se puede obtener la pendiente de dicha recta y finalmente, al dividir por la longitud inicial de la muestra el Coeficiente de Expansión Térmica. Es muy importante destacar que al tener el porta de metal debajo de la muestra, el AFM nos va a dar el cambio de espesor de ambos (porta + muestra). Cuando se calcule la pendiente del conjunto, para obtener la de la muestra sola habrá que restarle siempre la pendiente asociada al porta.

La tabla 4.2A indica los valores de espesor de la muestra EVA + 1% TiO₂. La primera columna muestra el aumento de espesor que aparece en cada grado, la segunda es la acumulación de todos estos espesores, la tercera corresponde a la acumulación de espesor del porta metálico y la última muestra los datos específicos de la muestra estudiada.

ΔT (°C)	Δ espesor en cada grado (nm)	Δ espesor acumulado conjunto (nm)	Δ espesor acumulado porta metálico (nm)	Δ espesor acumulado muestra (nm)
1	107,46	107,46	33,19	74,26
2	120,82	228,27	73,61	154,67
3	102,83	331,10	107,06	224,04
4	155,54	486,64	138,58	348,06
5	106,23	592,87	177,56	415,31
6	120,72	713,60	196,03	517,56
7	142,65	856,25	228,80	627,44
8	138,90	995,15	271,74	723,41
9	107,43	1102,58	308,42	794,16
10	100,83	1203,41	346,56	856,86
11	121,25	1324,67	391,93	932,73
12	117,72	1442,38	449,28	993,10
13	125,05	1567,44	521,40	1046,04
14	126,43	1693,87	562,77	1131,10
15	133,31	1827,18	637,04	1190,14
16	109,52	1936,70	652,06	1284,64
17	149,95	2086,65	693,51	1393,14
18	105,03	2191,68	768,60	1423,09
19	106,95	2298,63	823,85	1474,78
20	94,49	2393,12	856,09	1537,02
21	127,29	2520,40	906,95	1613,45
22	103,28	2623,68	957,55	1666,13
23	95,26	2718,94	998,37	1720,57
24	90,83	2809,77	1057,34	1752,43
25	125,70	2935,47	1118,11	1817,36
26	92,52	3027,99	1149,15	1878,84

27	124,63	3152,62	1212,08	1940,54
28	106,77	3259,39	1277,82	1981,57
29	114,08	3373,47	1315,15	2058,32
30	116,90	3490,37	1396,53	2093,83
31	112,12	3602,49	1456,88	2145,61
32	107,47	3709,96	1507,50	2202,46
33	97,97	3807,93	1595,35	2212,58
34	113,36	3921,29	1659,08	2262,21

Tabla 4.2A: Datos sobre el espesor.

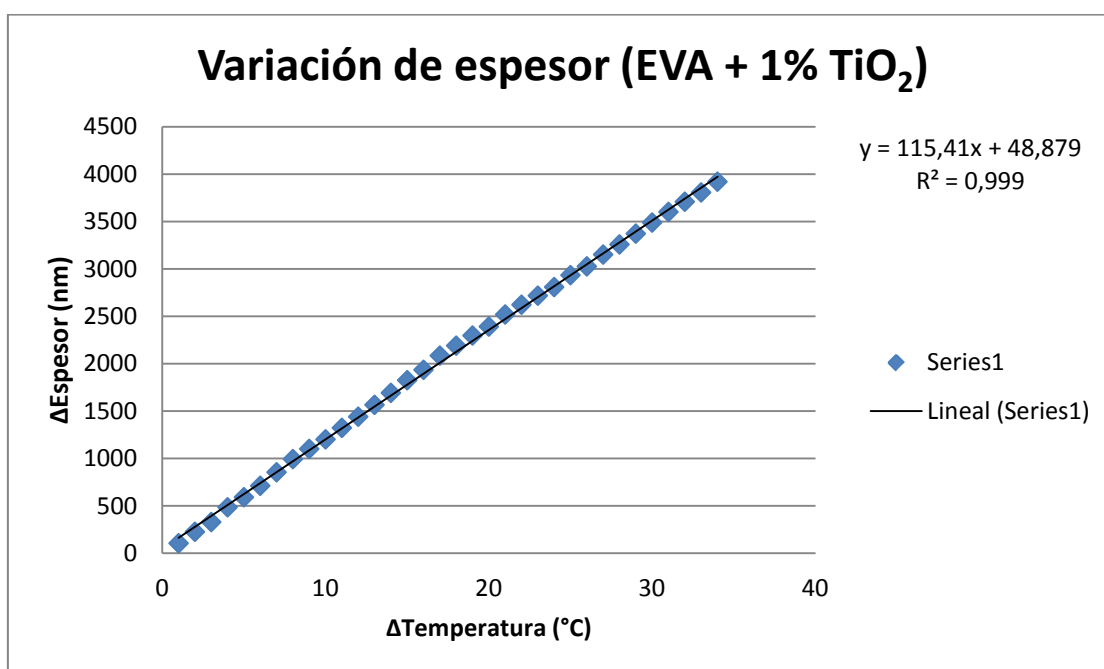


Figura 4.2D: Representación gráfica del crecimiento de espesor.

En la figura 4.2D se puede observar que los datos obtenidos tienen una gran linealidad y que se ajustan muy bien a una línea recta. Como se ha comentado anteriormente en esta gráfica se tiene el cambio de espesor de todo el conjunto (porta de metal + muestra). La pendiente de la gráfica de la variación de espesor del EVA + 1% TiO₂ es $m_{\text{Conjunto}} = 115.41 \text{ nm/}^\circ\text{C}$. Para conseguir los datos de cada muestra habrá que conseguir la misma gráfica para el porta metálico (figura 4.2E).

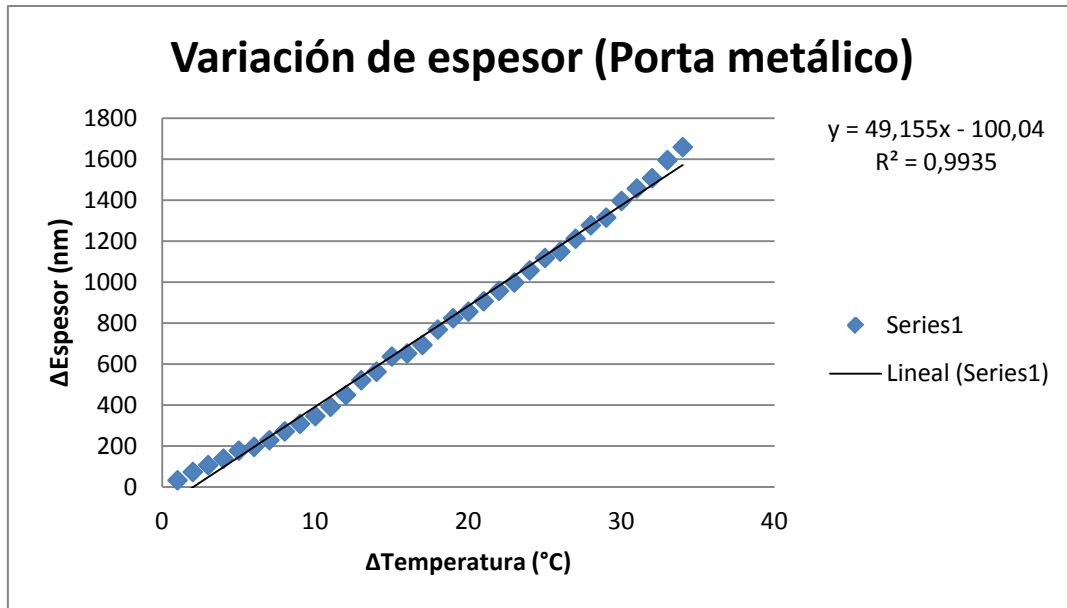


Figura 4.2E: Representación gráfica del crecimiento de espesor del porta.

La pendiente de la variación del espesor (Porta metálico) es $m_{\text{Porta metálico}} = 49.155 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$.

El siguiente paso es restarle la pendiente del porta metálico ($m_{\text{Porta metálico}}$) a todo el conjunto (m_{Conjunto}) y de esta manera se obtiene la pendiente de la muestra estudiada ($m_{\text{EVA} + 1\% \text{ TiO}_2}$):

$$m_{\text{EVA} + 1\% \text{ TiO}_2} = m_{\text{Conjunto}} - m_{\text{Porta metálico}} = 115.66 \text{ nm}/^{\circ}\text{C} - 49.155 \text{ nm}/^{\circ}\text{C} = 66.505 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$$

A partir de este dato de pendiente corregido se puede obtener el coeficiente de expansión térmica simplemente dividiéndolo por la longitud inicial de la muestra, para el caso de la muestra EVA + 1% TiO_2 se tiene:

$$\text{CTE (EVA} + 1\% \text{ TiO}_2) = \frac{66.504 \cdot 10^{-9} \text{ m}/^{\circ}\text{C}}{198 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 3.359 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Y así se repite el proceso para todas las muestras estudiadas. Estos datos conllevan un error asociado que se calculan en el apartado 4.3.6.

En la Tabla 4.2B se muestra los valores de CTE obtenidos experimentalmente para todas las muestras bajo estudio.

Muestra	$10^{-4} \text{ CTE}_{\text{Práctico}} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$10^{-4} \text{ CTE}_{\text{RM}} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
EVA + 0% TiO_2	4.08 ± 0.37	4,08
EVA + 1% TiO_2	$3,36 \pm 0.36$	4,07
EVA + 2% TiO_2	$2,88 \pm 0.10$	4,06
EVA + 3% TiO_2	$2,40 \pm 0.15$	4,05
EVA + 4% TiO_2	$2,11 \pm 0.16$	4,04
EVA + 5% TiO_2	$1,51 \pm 0.16$	4,03

Tabla 4.2B: Valores del CTE de las muestras.

Se puede observar cómo a medida que aumenta la cantidad de nanopartículas el coeficiente de expansión térmica disminuye considerablemente. En concreto con tan sólo un 5% en peso de nanopartículas de TiO_2 se ha conseguido reducir el CTE en un 63%.

4.3 Cálculo de errores

Ahora pasaremos a realizar el cálculo de los errores cometidos en la medida del CTE. Partimos de la fórmula principal del CTE:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

El error de α_L viene dado en este caso por una propagación de errores porque tanto L_0 como $\Delta L/\Delta T$ tienen sus propios errores de medida. Consideramos $\Delta L/\Delta T$ como una pendiente y la trataremos así a la hora de calcular su error.

Para estimar el error de α_L podríamos utilizar la regla de las derivadas parciales o la regla del neperiano. En este proyecto hemos elegido la primera.

4.3.1 Regla de las derivadas parciales

Si suponemos que el error Δx_i de las variables x_i ($y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$) es suficientemente pequeño, puede demostrarse que el error Δy viene dado aproximadamente por:

$$\Delta y = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right|_{x_i} \cdot \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right|_{x_i} \cdot \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right|_{x_i} \cdot \Delta x_n$$

Obsérvese que todos los términos deben tomarse en valor absoluto; los Δx_i se consideran positivos.

Nuestra fórmula quedaría de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{err } \alpha_L &= \left| \frac{\partial \alpha_L}{\partial L_0} \right| \cdot \text{err } L_0 + \left| \frac{\partial \alpha_L}{\partial \frac{\Delta L}{\Delta T}} \right| \cdot \text{err } \frac{\Delta L}{\Delta T} \\ \text{err } \alpha_L &= \left| -\frac{1}{L_0^2} \right| \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot \text{err } L_0 + \left| \frac{1}{L_0} \right| \cdot \text{err } \frac{\Delta L}{\Delta T} \end{aligned}$$

Nota: hemos puesto la denominación error como err para no confundirla con los incrementos (Δ).

De la última fórmula tenemos todos los datos menos los relacionados con los errores específicos de L_0 y $\Delta L/\Delta T$, que son los primeros que tenemos que calcular.

4.3.2 Cálculo de errores de L_0 y $\Delta L/\Delta T$

Para obtener el error de L_0 debemos tener en cuenta tanto el error de precisión (ϵ_p , cometido al realizar una sola medida de una magnitud) y el error accidental (ϵ_{acc} , cometido al realizar n medidas de una magnitud). Para el cálculo de $\Delta L/\Delta T$ utilizaremos el método de mínimos cuadrados y sacaremos el error de la pendiente m.

4.3.3 Error de precisión

Cuando realizamos una única medida de una magnitud x , el error cometido viene dado únicamente por el error de precisión, $\text{err } x = \epsilon_p$, del aparato utilizado. Para determinar ϵ_p se distinguen dos casos según el aparato sea analógico o digital:

- Analógico: el error de precisión es la mitad de la división más pequeña magnitud que puede medir el aparato.

$$\epsilon_p = \text{división mas pequeña} \times \frac{1}{2}$$

- Digital: el error de precisión es la mínima magnitud que puede medir el aparato

$$\epsilon_p = \text{mínima magnitud medible}$$

4.3.4 Error accidental

En general, efectuar una única medida de una magnitud es poco fiable. Muchos factores pueden influir en que sea incorrecta, como por ejemplo haber leído mal la escala del aparato, un despiste a la hora de apuntar la medida, etc.

Para evitarlo se debe repetir la medición de la misma magnitud x varias veces. Como resultado obtendremos una serie de valores x_1, x_2, \dots, x_n , cada uno afectado por el error de precisión ϵ_p . ¿Pero cuál de estos valores es el más fiable?. ¿Con cuál de todos nos quedamos?. La mejor aproximación al verdadero valor de x vendrá dada por la media aritmética (\bar{x}) de las n medidas:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

El error cometido al aproximar el valor verdadero de x a \bar{x} es el llamado error accidental ϵ_{acc} , que se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\epsilon_{acc}(\bar{x}) = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Para estimar el error final (err_{final}) de muestras medidas usaremos el máximo entre el error de precisión y el error accidental calculado:

$$\text{err}_{final} = \text{máx}(\epsilon_p, \epsilon_{acc})$$

4.3.5 Método de mínimos cuadrados

En este apartado solo nos fijaremos en el cálculo del error de la pendiente, aunque el método calcula tanto la pendiente como su ordenada en el origen y sus respectivos errores, a partir de la siguiente expresión:

$$\text{err } m = \sqrt{\frac{n \cdot \sigma}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}}$$

Nota: se ha supuesto que sólo las y_i tienen error, y todas el mismo. Es decir, $\text{err}(x_i) = 0$ para todo x_i y $\text{err}(y_i) = \sigma$ para toda y_i . Si los errores σ_{y_i} no son iguales para toda y_i utilizaremos la aproximación de sustituir dichos errores por la media [15,16]:

$$\sigma = \overline{\sigma_y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \sigma_{y_i}$$

4.3.6 Procedimiento matemático

Comenzamos calculando el error asociado a L_0 . La longitud inicial de todos los *films* ha sido medida con un medidor de espesores de recubrimientos digital utilizando una escala de μm . El error de precisión será entonces:

$$\epsilon_p = 1 \mu\text{m}$$

Como se han realizado varias mediciones el error accidental se determinará a partir de la tabla 3.2B:

Tipo de Muestra	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)	Media (μm)
EVA + 0% TiO_2	188	190	163	180.33
EVA + 1% TiO_2	213	204	177	198
EVA + 2% TiO_2	193	194	195	194
EVA + 3% TiO_2	203	196	187	195.33
EVA + 4% TiO_2	208	194	215	205.67
EVA + 5% TiO_2	178	196	190	188

Tabla 3.2B: Medidas de espesor de las muestras.

$$\epsilon_{acc}(\text{EVA puro}) = \sqrt{\frac{(188 - 180.33)^2 + (190 - 180.33)^2 + (163 - 180.33)^2}{3}} = 12.28 \mu\text{m}$$

$$\text{err } L_0 (\text{EVA puro}) = \text{máx}(1, 12.28) = 12.28 \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(\text{EVA} + 1\% \text{TiO}_2) = \sqrt{\frac{(213 - 198)^2 + (204 - 198)^2 + (177 - 198)^2}{3}} = 15.29 \mu\text{m}$$

$$\text{err } L_0 (\text{EVA} + 1\% \text{TiO}_2) = \text{máx}(1, 15.29) = 15.29 \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(\text{EVA} + 2\% \text{TiO}_2) = \sqrt{\frac{(193 - 194)^2 + (194 - 194)^2 + (195 - 194)^2}{3}} = 0.82 \mu\text{m}$$

$$\text{err } L_0 (\text{EVA} + 2\% \text{TiO}_2) = \text{máx}(1, 0.82) = 1 \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(\text{EVA} + 3\% \text{TiO}_2) = \sqrt{\frac{(203 - 195.33)^2 + (196 - 195.33)^2 + (187 - 195.33)^2}{3}} = 6.55 \mu\text{m}$$

$$\text{err } L_0 (\text{EVA} + 3\% \text{TiO}_2) = \text{máx}(1, 6.55) = 6.55 \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(EVA + 4\% TiO_2) = \sqrt{\frac{(208 - 205.67)^2 + (194 - 205.67)^2 + (215 - 205.67)^2}{3}} = 8.73 \mu m$$

$$err L_0 (EVA + 4\% TiO_2) = \max (1, 8.73) = 8.73 \mu m$$

$$\epsilon_{acc}(EVA + 5\% TiO_2) = \sqrt{\frac{(178 - 188)^2 + (196 - 188)^2 + (190 - 188)^2}{3}} = 7.48 \mu m$$

$$err L_0 (EVA + 5\% TiO_2) = \max (1, 7.48) = 7.48 \mu m$$

Ahora se calcula el error en la pendiente ($\Delta L/\Delta T$):

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA \text{ puro}) = \sqrt{\frac{n \cdot \sigma}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}}$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA \text{ puro}) = \sqrt{\frac{34 \cdot 8.69 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.63 \cdot 10^{-3} \mu m/^{\circ}C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA + 1\% TiO_2) = \sqrt{\frac{34 \cdot 13.94 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 2.064 \cdot 10^{-3} \mu m/^{\circ}C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA + 2\% TiO_2) = \sqrt{\frac{34 \cdot 8.81 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.641 \cdot 10^{-3} \mu m/^{\circ}C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA + 3\% TiO_2) = \sqrt{\frac{34 \cdot 5.40 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.285 \cdot 10^{-3} \mu m/^{\circ}C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA + 4\% TiO_2) = \sqrt{\frac{34 \cdot 6.47 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.406 \cdot 10^{-3} \mu m/^{\circ}C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA + 5\% TiO_2) = \sqrt{\frac{34 \cdot 12.25 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.935 \cdot 10^{-3} \mu m/^{\circ}C$$

Nota: σ ha sido calculada como la desviación de cada valor con la media de voltaje para cada grado y luego se ha hecho una media de esos valores.

Por último ha de calcularse el error de α_L con la siguiente fórmula:

$$err \alpha_L = \left| -\frac{1}{L_0^2} \right| \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot err L_0 + \left| \frac{1}{L_0} \right| \cdot err \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

$$err \alpha_L (EVA \text{ puro}) = \left| -\frac{1}{(180.33)^2} \right| \cdot 73.605 \cdot 10^{-3} \cdot 12.28 + \left| \frac{1}{180.33} \right| \cdot 1.63 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA \text{ puro}) = 3.683 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA + 1\% TiO_2) = \left| -\frac{1}{(198)^2} \right| \cdot 66.255 \cdot 10^{-3} \cdot 15.29 + \left| \frac{1}{198} \right| \cdot 2.064 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA + 1\% TiO_2) = 3.626 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA + 2\% TiO_2) = \left| -\frac{1}{(194)^2} \right| \cdot 56.345 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + \left| \frac{1}{194} \right| \cdot 1.641 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA + 2\% TiO_2) = 9.956 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA + 3\% TiO_2) = \left| -\frac{1}{(195.33)^2} \right| \cdot 46.991 \cdot 10^{-3} \cdot 6.55 + \left| \frac{1}{195.33} \right| \cdot 1.285 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA + 3\% TiO_2) = 1.466 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA + 4\% TiO_2) = \left| -\frac{1}{(205.67)^2} \right| \cdot 44.405 \cdot 10^{-3} \cdot 8.73 + \left| \frac{1}{205.67} \right| \cdot 1.406 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA + 4\% TiO_2) = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA + 5\% TiO_2) = \left| -\frac{1}{(188)^2} \right| \cdot 28.442 \cdot 10^{-3} \cdot 7.48 + \left| \frac{1}{188} \right| \cdot 1.935 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA + 5\% TiO_2) = 1.631 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

4.4 Estimación del CTE a partir de distinto modelos

a) Modelo de la regla de las mezclas, RM (CTE_{RM})

Existen dos expresiones matemáticas para relacionar el módulo elástico con la fracción de volumen de las fases constituyentes de un material compuesto de dos fases. Las ecuaciones de la regla de las mezclas predice que el valor del módulo elástico estará comprendido entre un máximo:

$$E_{m\acute{a}x} = \phi_p \cdot \alpha_p + \phi_m \cdot \alpha_m$$

Y un mínimo:

$$E_{m\acute{i}n} = \frac{\alpha_p \cdot \alpha_m}{\phi_p \cdot \alpha_m + \phi_m \cdot \alpha_p}$$

En este caso, lo que se va a calcular es el coeficiente de expansión térmica de los dos materiales, siendo el EVA la matriz y el porcentaje de TiO_2 las partículas agregadas:

$$\alpha_{L \text{ máx}} = \phi_{EVA} \cdot \alpha_{EVA} + \phi_{TiO_2} \cdot \alpha_{TiO_2}$$

$$\alpha_{L \text{ mín}} = \frac{\alpha_{TiO_2} \cdot \alpha_{EVA}}{\phi_{TiO_2} \cdot \alpha_{EVA} + \phi_{EVA} \cdot \alpha_{TiO_2}}$$

$$\phi_{EVA} = \frac{V_{EVA}}{V_{EVA} + V_{TiO_2}} = \frac{m_{EVA}/\rho_{EVA}}{m_{EVA}/\rho_{EVA} + m_{TiO_2}/\rho_{TiO_2}}$$

$$\phi_{TiO_2} = \frac{V_{TiO_2}}{V_{EVA} + V_{TiO_2}} = \frac{m_{TiO_2}/\rho_{TiO_2}}{m_{EVA}/\rho_{EVA} + m_{TiO_2}/\rho_{TiO_2}}$$

En las tablas 4.4A y 4.4B se muestran los datos obtenidos utilizando la regla de las mezclas para calcular el máximo y el mínimo:

	masa EVA (g)	masa TiO ₂ (g)	ϕ_{EVA}	ϕ_{TiO_2}	$10^{-4} CTE_{RM \text{ máx}} (^{\circ}C^{-1})$
EVA + 0% TiO ₂	9,4600	0,0000	1,0000	0,0000	4,0820
EVA + 1% TiO ₂	9,7640	0,0986	0,9975	0,0025	4,0721
EVA + 2% TiO ₂	9,5430	0,1947	0,9950	0,0050	4,0621
EVA + 3% TiO ₂	9,0000	0,2784	0,9925	0,0075	4,0519
EVA + 4% TiO ₂	8,9460	0,3727	0,9899	0,0101	4,0416
EVA + 5% TiO ₂	8,2490	0,4342	0,9872	0,0128	4,0311

Tabla 4.4A: Datos para el cálculo de la regla de las mezclas (límite superior).

	masa EVA (g)	masa TiO ₂ (g)	ϕ_{EVA}	ϕ_{TiO_2}	$10^{-4} CTE_{RM \text{ mín}} (^{\circ}C^{-1})$
EVA + 0% TiO ₂	9,4600	0,0000	1,0000	0,0000	4,0820
EVA + 1% TiO ₂	9,7640	0,0986	0,9975	0,0025	3,6785
EVA + 2% TiO ₂	9,5430	0,1947	0,9950	0,0050	3,3429
EVA + 3% TiO ₂	9,0000	0,2784	0,9925	0,0075	3,0592
EVA + 4% TiO ₂	8,9460	0,3727	0,9899	0,0101	2,8169
EVA + 5% TiO ₂	8,2490	0,4342	0,9872	0,0128	2,6068

Tabla 4.4B: Datos para el cálculo de la regla de las mezclas (límite inferior).

Ahora se ordenan los datos añadiendo los obtenidos para el CTE por el AFM:

	ϕ_{TiO_2}	$10^{-4} CTE_{RM \text{ máx}} (^{\circ}C^{-1})$	$10^{-4} CTE_{RM \text{ mín}} (^{\circ}C^{-1})$	$10^{-4} CTE (^{\circ}C^{-1})$
EVA + 0% TiO ₂	0,0000	4,0820	4,0820	4,08 ± 0.37
EVA + 1% TiO ₂	0,0025	4,0721	3,6785	3,36 ± 0.36
EVA + 2% TiO ₂	0,0050	4,0621	3,3429	2,88 ± 0.10
EVA + 3% TiO ₂	0,0075	4,0519	3,0592	2,40 ± 0.15
EVA + 4% TiO ₂	0,0101	4,0416	2,8169	2,11 ± 0.16
EVA + 5% TiO ₂	0,0128	4,0311	2,6068	1,51 ± 0.16

Tabla 4.4C: Datos para la representación gráfica de la regla de las mezclas.

En figura 4.4A se exponen dichos resultados comparando los coeficientes de dilatación térmica tanto teóricos como prácticos en función del porcentaje en volumen de TiO₂.

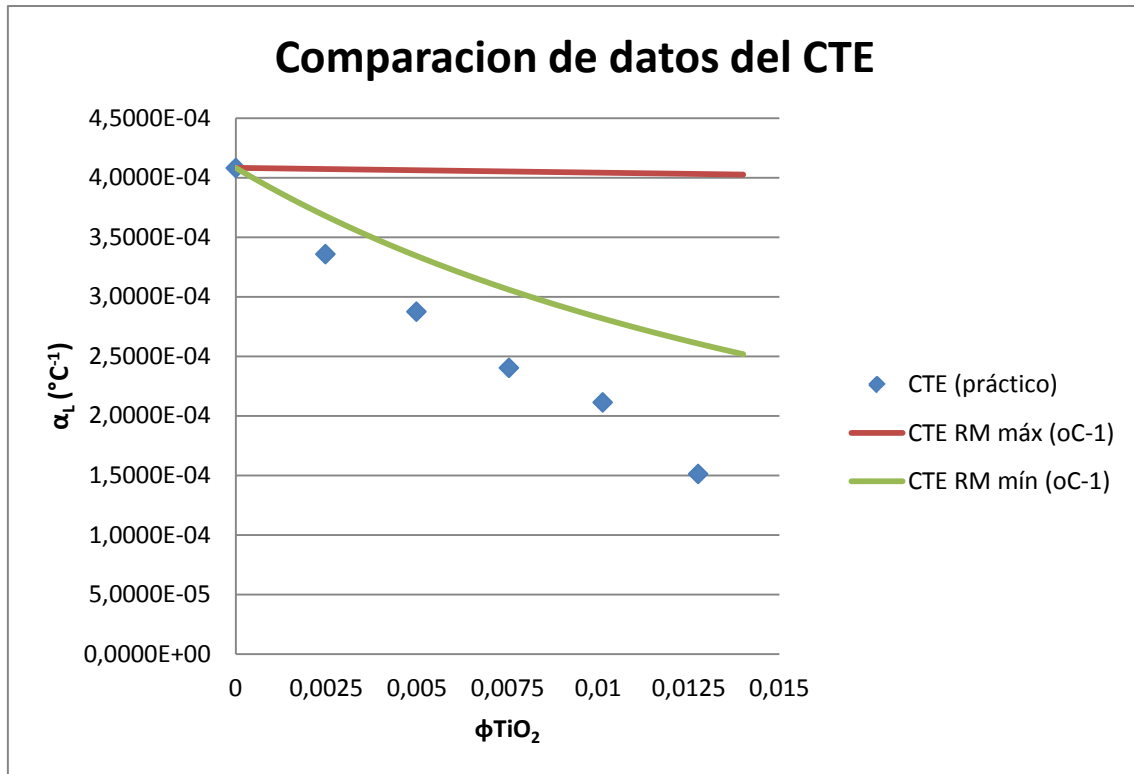


Figura 4.4A: Comparación de los coeficientes de expansión térmica prácticos y teóricos.

Como muestra la figura 4.4A, las muestras no se encuentran entre el máximo y el mínimo que se esperaría al utilizar la regla de las mezclas (RM). Los CTE de las muestras se sitúan por debajo del límite inferior de la regla de las mezclas en la gráfica, por lo que las muestras dilatan menos de lo que estimaría esta regla. Esto puede ser debido a que la regla de las mezclas se basa en las fracciones en volumen de cada componente y en las muestras obtenidas en el laboratorio la fracción en volumen del TiO₂ es muy pequeña.

b) Turner model, TM (CTE_{TM})

Este modelo está basado en las tensiones hidrostáticas uniformes que existe en la fase. El coeficiente de expansión térmica viene dado por la siguiente expresión [17]:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m \cdot \phi_m \cdot K_m + \alpha_p \cdot \phi_p \cdot K_p}{\phi_m \cdot K_m + \phi_p \cdot K_p}$$

Donde α , V y K son el CTE, la fracción en volumen y el módulo de compresibilidad, y los subíndices c , m y p determinan el compuesto, la matriz y las partículas, respectivamente.

En el caso de la matriz (EVA), se ha conseguido el módulo de compresibilidad de bibliografía $K_{\text{EVA } 18\%} = 1 \text{ GPa}$ [18].

Para calcular el módulo de compresibilidad del TiO₂ se utiliza una fórmula que relaciona este dato con el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (ν):

$$K = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \nu)}$$

Donde el $E_{TiO_2} = 282.76 \text{ GPa}$ y $\nu_{TiO_2} = 0.28$ [19].

$$K_{TiO_2} = \frac{282.76 \text{ GPa}}{3 \cdot (1 - 2 \cdot 0.28)} = 214.21 \text{ GPa}$$

Con estos datos se calcula el CTE para cada muestra a partir de la siguiente fórmula:

$$\alpha_{EVA+TiO_2} = \frac{\alpha_{EVA} \cdot \phi_{EVA} \cdot K_{EVA} + \alpha_{TiO_2} \cdot \phi_{TiO_2} \cdot K_{TiO_2}}{\phi_{EVA} \cdot K_{EVA} + \phi_{TiO_2} \cdot K_{TiO_2}}$$

En la tabla 4.4D se muestra los resultados para cada muestra:

	ϕ_{EVA}	ϕ_{TiO_2}	$K_{EVA} \text{ (GPa)}$	$K_{TiO_2} \text{ (GPa)}$	$CTE_{TM} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$
EVA + 0% TiO_2	1,0000	0,0000	1	214,21	$4,0820 \cdot 10^{-4}$
EVA + 1% TiO_2	0,9975	0,0025	1	214,21	$2,6973 \cdot 10^{-4}$
EVA + 2% TiO_2	0,9950	0,0050	1	214,21	$2,0157 \cdot 10^{-4}$
EVA + 3% TiO_2	0,9925	0,0075	1	214,21	$1,6097 \cdot 10^{-4}$
EVA + 4% TiO_2	0,9899	0,0101	1	214,21	$1,3410 \cdot 10^{-4}$
EVA + 5% TiO_2	0,9872	0,0128	1	214,21	$1,1493 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.4D: Datos obtenidos para el Turnel model.

En la siguiente figura se exponen los datos obtenidos hasta ahora para todas las reglas aplicadas:

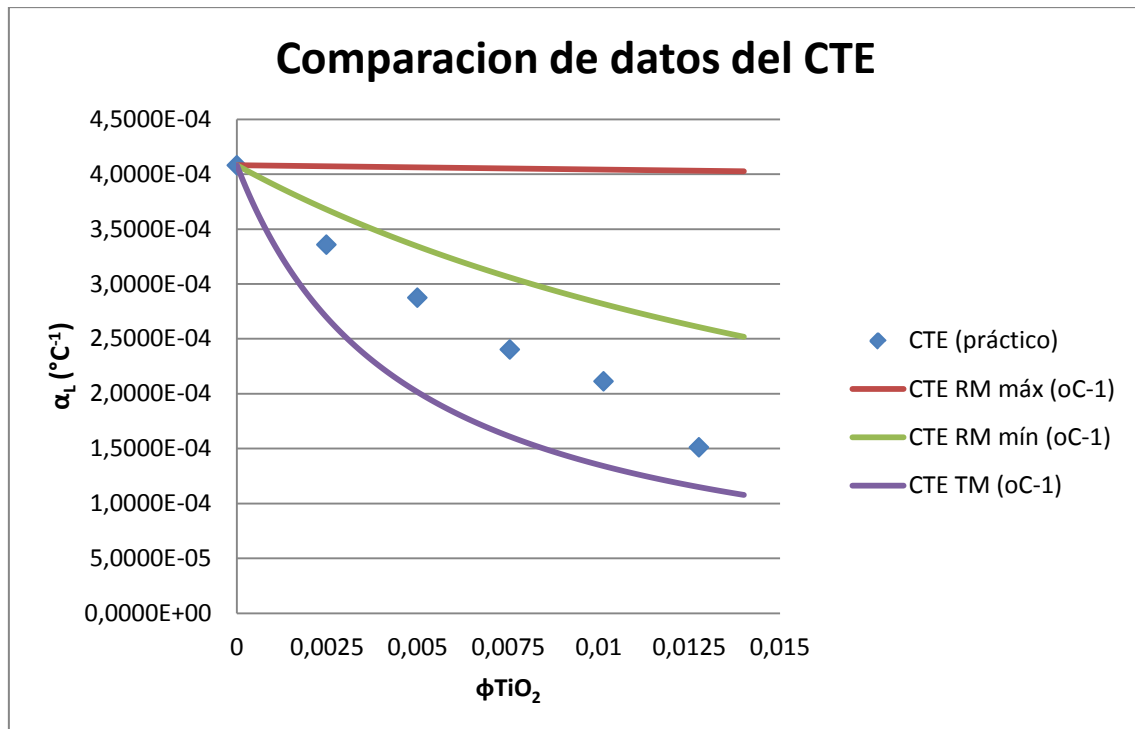


Figura 4.4B: Comparación de los datos obtenidos anteriormente y el Turnel Model (TM).

Como se aprecia en la figura 4.4B los datos conseguidos con el Turnel model estiman que tendríamos un coeficiente de expansión térmica por debajo de los datos obtenidos.

c) Schapery's Model, SM (CTE_{SM})

Este método incide en que, en materiales compuestos de dos fases el CTE está muy ligado al módulo de compresibilidad (K) de cada uno de los materiales. La ecuación para calcular el CTE es la siguiente [20]:

$$\alpha_c = \alpha_p + (\alpha_m - \alpha_p) \cdot \frac{[(1/K_c) - (1/K_p)]}{[(1/K_m) - (1/K_p)]}$$

Para calcular K_c Hashin and Shtrikman proponen la siguiente fórmula [21]:

$$K_c = K_m + \frac{\phi_p}{\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{V_m}{K_m + \frac{4}{3} \cdot G_m}}$$

Donde G_m es módulo de elasticidad transversal o módulo de cizalladura. Para el EVA $G_{EVA} = 1.15$ MPa [22].

$$K_{EVA+TiO_2} = K_{EVA} + \frac{\phi_{TiO_2}}{\frac{1}{K_{TiO_2} - K_{EVA}} + \frac{\phi_{EVA}}{K_{EVA} + \frac{4}{3} \cdot G_{EVA}}}$$

$$\alpha_{EVA+TiO_2} = \alpha_{TiO_2} + (\alpha_{EVA} - \alpha_{TiO_2}) \cdot \frac{[(1/K_{EVA+TiO_2}) - (1/K_{TiO_2})]}{[(1/K_{EVA}) - (1/K_{TiO_2})]}$$

Las tablas 4.4E y 4.4F exponen los resultados de las dos ecuaciones anteriores:

	ϕ_{EVA}	ϕ_{TiO_2}	K_{EVA} (GPa)	K_{TiO_2} (GPa)	$K_{EVA+TiO_2}$ (Pa)
EVA + 0% TiO_2	1,0000	0,0000	1	214,21	300000,00
EVA + 1% TiO_2	0,9975	0,0025	1	214,21	304545,53
EVA + 2% TiO_2	0,9950	0,0050	1	214,21	309183,68
EVA + 3% TiO_2	0,9925	0,0075	1	214,21	313923,95
EVA + 4% TiO_2	0,9899	0,0101	1	214,21	318752,80
EVA + 5% TiO_2	0,9872	0,0128	1	214,21	323693,23

Tabla 4.4E: Datos obtenidos para calcular $K_{EVA+TiO_2}$ para cada muestra.

	$1/K_{EVA}$ (Pa^{-1})	$1/K_{TiO_2}$ (Pa^{-1})	$1/K_{EVA+TiO_2}$ (Pa^{-1})	$10^{-4} \cdot CTE_{SM}$ ($^{\circ}C^{-1}$)
EVA + 0% TiO_2	$3,3333 \cdot 10^{-6}$	$4,6683 \cdot 10^{-12}$	$3,3333 \cdot 10^{-6}$	4,0820
EVA + 1% TiO_2	$3,3333 \cdot 10^{-6}$	$4,6683 \cdot 10^{-12}$	$3,2836 \cdot 10^{-6}$	4,0224
EVA + 2% TiO_2	$3,3333 \cdot 10^{-6}$	$4,6683 \cdot 10^{-12}$	$3,2343 \cdot 10^{-6}$	3,9634
EVA + 3% TiO_2	$3,3333 \cdot 10^{-6}$	$4,6683 \cdot 10^{-12}$	$3,1855 \cdot 10^{-6}$	3,9049
EVA + 4% TiO_2	$3,3333 \cdot 10^{-6}$	$4,6683 \cdot 10^{-12}$	$3,1372 \cdot 10^{-6}$	3,8471
EVA + 5% TiO_2	$3,3333 \cdot 10^{-6}$	$4,6683 \cdot 10^{-12}$	$3,0893 \cdot 10^{-6}$	3,7898

Tabla 4.4F: Datos para el cálculo del CTE_{SM} .

En la figura 4.4C se expone la comparativa de todas las teorías estudiadas y de los datos prácticos obtenidos:

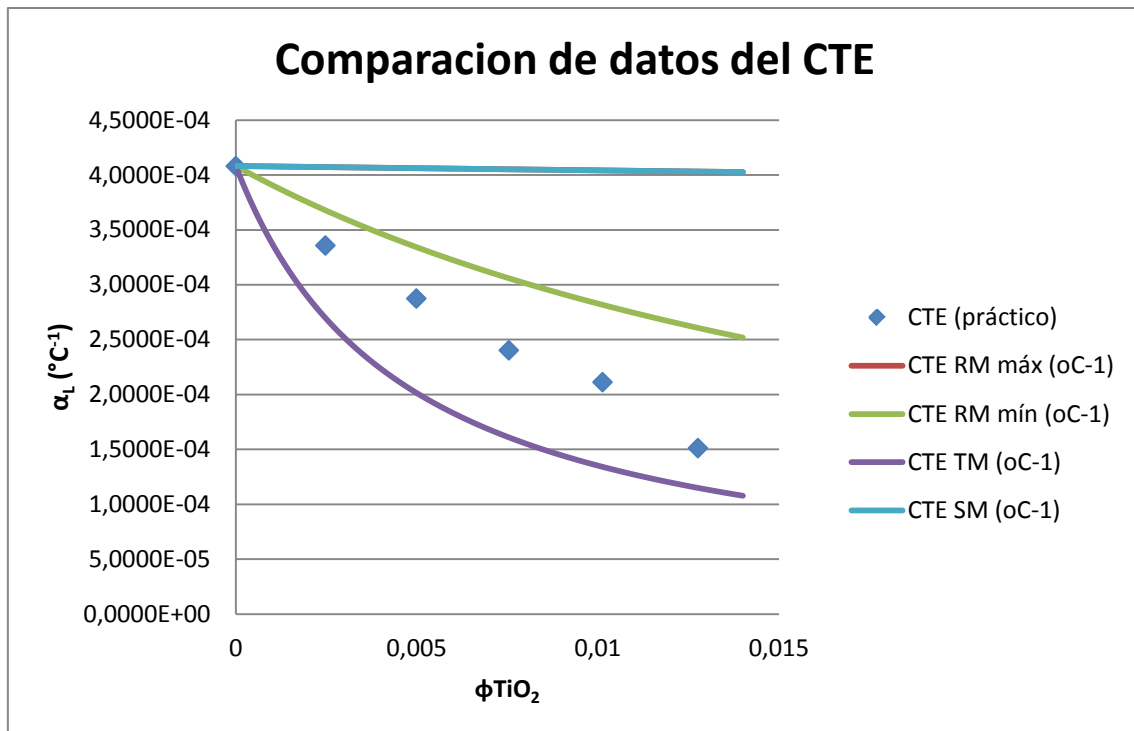


Figura 4.4C: Comparación de datos obtenidos con el Schapery's Model (SM).

Como se aprecia en la figura 4.4C, los datos obtenidos con el Schapery's Model son casi idénticos al límite superior de la regla de las mezclas.

4.5 Resultados finales

A continuación se muestra la evolución de todos los resultados para determinar cómo varía el espesor y el coeficiente de expansión térmica en función del porcentaje de óxido de titanio que tenga cada muestra.

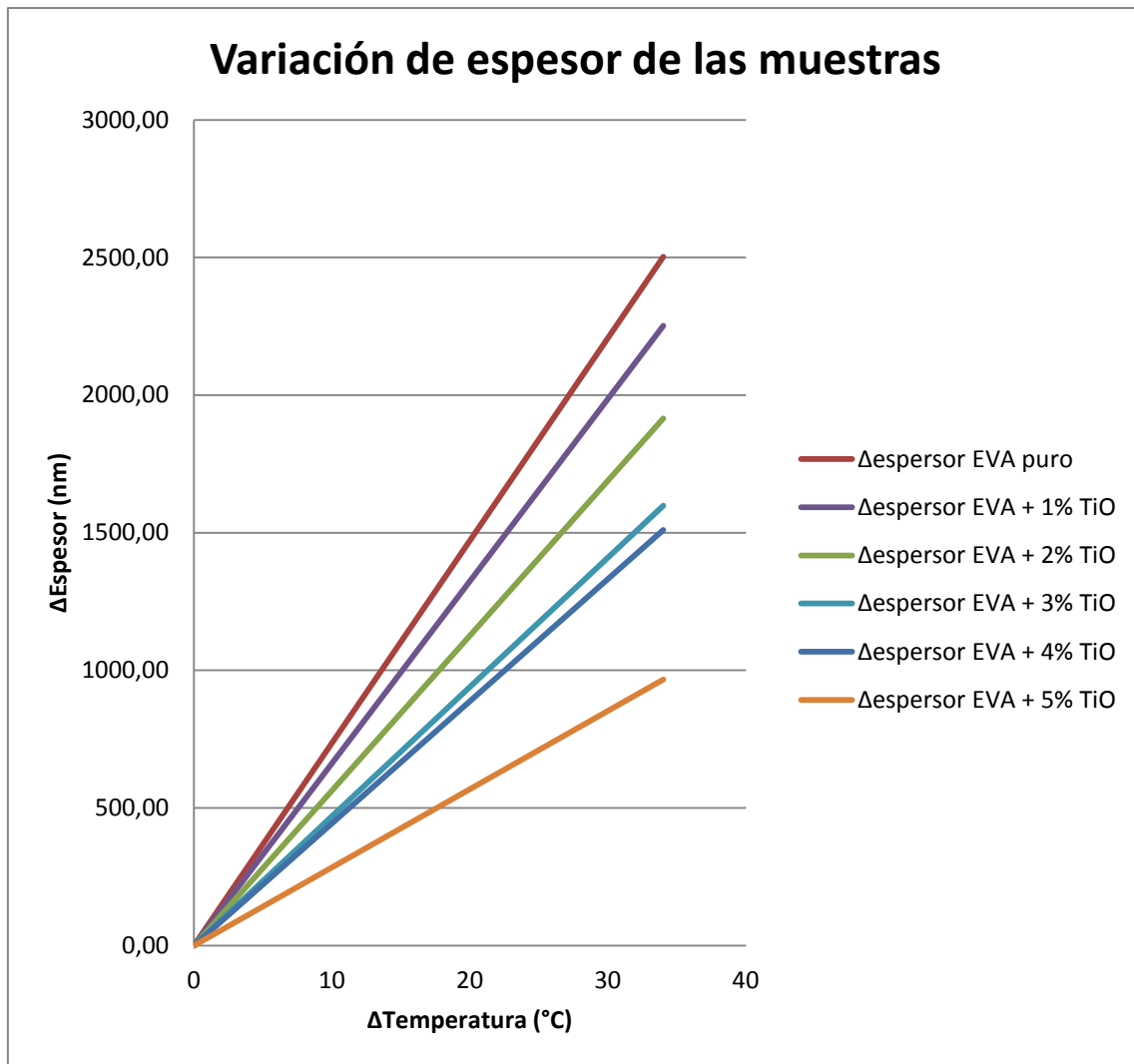


Figura 4.5A: Representación gráfica del cambio de espesor de cada muestra frente al incremento de temperatura.

En la figura 4.5A se puede observar como a medida que se va añadiendo más porcentaje de TiO_2 al EVA, el incremento de espesor va disminuyendo notablemente. Con estos datos se puede predecir que el coeficiente de expansión térmica también va a disminuir en función de la cantidad de TiO_2 . En la figura 4.5B se exponen dichos coeficientes de expansión térmica. Las rectas de esta gráfica han sido obtenidas al dividir las pendientes de la figura 4.5A entre la longitud inicial de cada muestra.

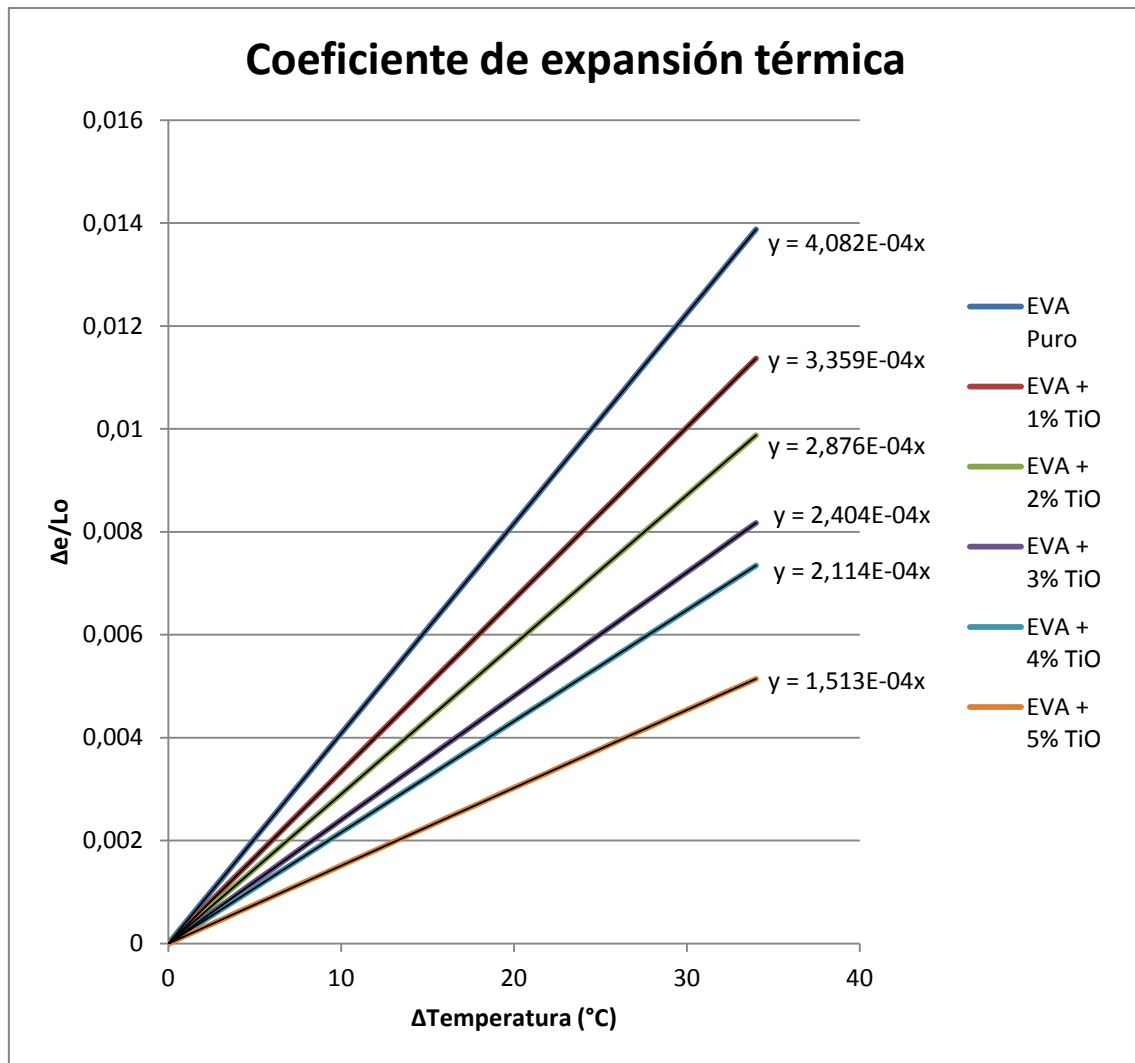


Figura 4.5B: Representación gráfica del cambio de CTE de cada muestra expresado como la pendiente de cada recta.

En la figura 4.5B se muestra como el descenso en el coeficiente de expansión térmica va siendo mayor con la adicción de TiO_2 en cada muestra de EVA. Se observa casi un proceso constante de disminución en cada una de las muestras.

	masa EVA (g)	masa TiO_2 (g)	ϕEVA	ϕTiO_2	$\text{CTE}_{\text{práctico}} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
EVA + 0% TiO_2	9,46	0	1	0	4,082E-04
EVA + 1% TiO_2	9,764	0,0986	0,9975	0,0025	3,36E-04
EVA + 2% TiO_2	9,543	0,1947	0,9950	0,0050	2,88E-04
EVA + 3% TiO_2	9	0,2784	0,9925	0,0075	2,40E-04
EVA + 4% TiO_2	8,946	0,3727	0,9899	0,0101	2,11E-04
EVA + 5% TiO_2	8,249	0,4342	0,9872	0,0128	1,51E-04

Tabla 4.5A: Datos del proyecto

5 Conclusiones

Tras haber concluido con todos los experimentos se ve que se ha conseguido reducir, de una manera muy significativa, el coeficiente de expansión térmica del EVA añadiéndole cantidades muy pequeñas de óxido de titanio. Esto es muy beneficioso porque, como ya se ha dicho antes, se podría aplicar a una gran cantidad de aplicaciones:

- En el terreno de los plásticos para invernaderos se conseguiría que los plásticos fueran más duraderos conservando sus cualidades óptimas para su uso. Al tener un material que se dilate menos se consigue detener la luz ultravioleta durante más tiempo. Con el paso del tiempo los plásticos se dilatan y dejan pasar la luz ultravioleta y cuando pasa esto hay que cambiarlos.
- En las situaciones donde esté trabajando un metal con un polímero adherido a su superficie se mejoraría su vida de trabajo en condiciones de temperaturas elevadas. En la mayoría de estas aplicaciones el polímero se acaba despegando del metal por la diferencia de dilatación entre ambos materiales.
- Actualmente se están realizando estudios para introducir tuberías de una serie de polímeros en infraestructuras de todo tipo. Este campo de aplicación también podría ser bueno ya que se conseguiría evitar en mayor grado la dilatación de dichas tuberías con el paso del agua caliente siempre que pasaran las condiciones de sanidad.

Con relación a las teorías estudiadas (Regla de las mezclas, Turner Model y Schapery's Model) como se observa en la figura 4.4C se consiguen buenas aproximaciones a los datos obtenidos. Los datos se sitúan entre el límite inferior de la regla de las mezclas (RM) y el Turner Model (TM). El Schapery's Model da más importancia a la matriz que a las partículas. Esta importancia se acentúa cuanto mayor sea la diferencia entre las fracciones en volumen y en las muestras obtenidas en el laboratorio son importantes ya que el TiO_2 se encuentra en cantidades muy pequeñas.

En cambio, el Turner Model al utilizar datos como el módulo de compresibilidad (K), que es superior en el TiO_2 respecto al EVA, hace que los datos obtenidos para esta teoría sean inferiores a los obtenidos en el laboratorio, pero se consigue una buena aproximación.

Tenemos que especificar también que, a priori, el microscopio de fuerza atómica (AFM) no se utiliza para realizar estos ensayos pero, tras haberlo utilizado, hemos encontrado una serie de ventajas con respecto a las otras técnicas de medición expuestas en este proyecto (apartado 2.3):

- Es una técnica no destructiva en la mayoría de los casos y aplicable *in situ* en ciertos casos. El uso del modo AFM Tapping nos asegura no dañar la superficie de las muestras poliméricas, pero en algunos casos el contacto de la punta con la muestra puede hacer que se contamine.
- La preparación de las muestras es bastante simple. No necesita ningún área mínimo como en los casos de las mediciones por análisis de reflectividad de rayos X y por correlación de la imagen digital (DIC). No requiere una gran planicidad ni ningún montaje adicional como en otras técnicas.

- Es aplicable a películas poliméricas finas. En contra, por ejemplo, del SJEM que requiere muestras conductoras para su calentamiento por efecto Joule.
- Es una técnica automatizable donde se reduce bastante la influencia del operador.

Sin embargo también presenta algunas desventajas:

- El scanner del microscopio está sujeto a expansión térmica.
- Mide la expansión térmica de todas las capas presentes. En nuestro caso la suma del porta de metal y la muestra.
- Medición del CTE posible según un solo eje.

Para acabar, cabe destacar, que si el AFM fuera capaz de medir el espesor inicial de la muestra donde está trabajando los errores disminuirían de una forma considerable.

6 Bibliografía

[1] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Callister, William D.

Editor: Reverté; Fecha de pub: D.L. 1995-1996; Páginas: 2 v. (2º volumen 672-673)

[2] Ciencia e ingeniería de los materiales. Askeland, Donald R.

Editor: Paraninfo; Fecha de pub: 2001; Páginas: XVII, 805 p. (36, 694-696)

[3] Guía de materiales plásticos: propiedades, ensayos, parámetros. Hellerich, Walter

Editor: Hanser; Fecha de pub: D.L. 1992; Páginas: 426 p. (289-292)

[4] Measurement of coefficient of thermal expansion of films using digital image correlation method. P. Bing et al. Polymer Testing, 28 (2009) (75-83).

[5] Thickness Monitoring of Opaque Films by X-ray Interference Method, in SEMICON KOREA Technology Symposium (SKTS) (1999). S. Terada et al.

[6] Thermal Expansion coefficients of Low-K Dielectric Films from Fourier Analysis of X-ray Reflectivity (1999). C. E. Bouldin et al.

[7] Determining thermal expansion coefficients of thin films using micromachined cantilevers, Sensors and Actuators, 77 (1999) (21-27). W. Fang et al.

[8] An electrical method for the measurement of thermal expansion of thin films, J. Phys. E: Sci. Instrum., 14 (1981) (1378-1380). H. V. Tiwary & G. D. Sao.

[9] Scanning Joule expansion microscopy at nanometer scales, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) (37-39). J. Varesi & A. Majumdar.

[10] Iniciación a la química de los plásticos. Gnauck, Bernhard

Editor: Hanser; Fecha de pub: [1992]; Páginas: 276 p. (59)

[11] QuimiNet.com

<http://www.guiminet.com/articulos/eva-material-plastico-liviano-y-muy-poroso-2718563.htm>

- [12] Catálogo General Loctite® HENKEL página 32.
- [13] Binnig, G.; Quate, C. F. Atomic Force Microscope. Phys. Rev. Lett. 56, 930-933 (1986).
- [14] T. J. Mc Master, J. K. Hobbs, P. J. Barham, M. J. Miles, "AFM Study of in situ Real Time Polymer Crystallization and Spherulite Structure", Probe Microscopy, 1, 43 (1997).
- [15] Análisis de errores. C. Sánchez del Río. EUDEMA, 1989.
- [16] Statistics. R. J. Barlow. John Wiley and Sons, 1989.
- [17] P.S. Turner: J. Res., NBS, 1946, vol. 37, p. 236.
- [18] The Engineering of sport 4, Eds S. Ujihashi and S.J. Haake, Blackwell (2002) p. 580 -587.
- [19] CRC Materials Science and Engineering Handbook, p. 510, p. 538.
- [20] S.A. Schapery: J. Comp. Mater., 1968, vol. 2, p. 380.
- [21] Z. Hashin and J. Shtrikman: Metall. Mater. Trans. A, 1996, vol. 27A, p. 3700.
- [22] Material characterization of ethylene vinyl acetate used in the construction of running shoes. ProQuest, UMI Dissertation Publishing (July 17, 2012), p. 92.